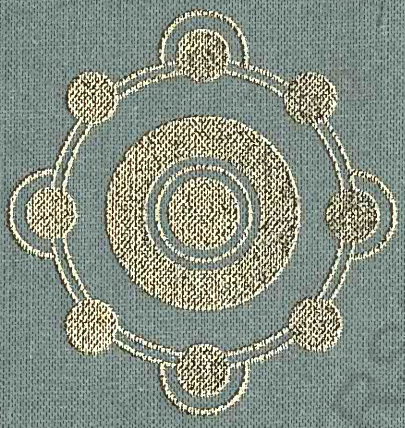


BCU IASI - CENTRUL UNIVERSITAR IAȘI

I. G. MURGULESCU

INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ

volumul I, 1

Atomi. Molecule. Legătură chimică

174766
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
BUCUREȘTI, 1976

17 DEC 1976

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

541.1(021)

I 13.059
BIBLIOTECA FACULT... DE CHIMIE
T III - 5054

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY

Volume I, 1

Atoms. Molecules. Chemical bond

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Том I, 1

Атомы. Молекулы. Химическая связь

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
Bucureşti, Calea Victoriei nr. 125, sectorul 1

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Această „INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ" reprezintă, într-o formă ceva mai dezvoltată, cursul fundamental de chimie fizică pe care l-am predat timp de peste două decenii studenților Facultății de chimie industrială de la Politehnica din Timișoara și Facultății de chimie de la Universitatea București. În volumul de față n-au putut fi cuprinse decît aspecte din teoria atomilor și a legăturii chimice. Celelalte domenii din chimia fizică urmează să fie tratate în volume planificate să apară în anii viitori.

În primul rînd, „INTRODUCEREA" se adresează, firește, studenților din facultățile de chimie, de inginerie chimică și de metalurgie, precum și din alte facultăți cu caracter chimic-tehnologic, din a căror pregătire profesională chimic-fizică face, de mai mulți ani, parte integrantă. De asemenea o pot utiliza pentru împrospătarea cunoștințelor de chimie fizică absolvenții acelorași facultăți care lucrează în producție, învățămînt sau cercetare.

În ultimele decenii, chimia fizică a făcut mari progrese și a pătruns adînc în toate ramurile chimiei — în chimia anorganică și organică, în tehnologia și ingineria chimică, în chimia proceselor metalurgice, în geo- și biochimie —, ajutîndu-le să-și ridice nivelul teoretic, să abordeze de pe poziții mai sigure problemele proprii și să le dea soluții mai exacte, mai rodnice. Cercetările și lucrările de astăzi din oricare ramură a chimiei reprezintă în mare măsură aplicații ale chimiei fizice. Din această cauză, tratatele, monografiile și revistele din oricare domeniu al chimiei nu mai sînt întru totul accesibile decît celor ce și-au putut însuși o temeinică formație fizico-chimică. Introducerea de față are ca principal scop să-i înarmeze pe chimiști și pe viitorii chimiști cu cunoștințele esențiale și necesare de chimie fizică și să le netezească astfel drumul spre lucrări și reviste de specialitate, a căror consultare le este necesară pentru activitatea și

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

perfecționarea lor profesională. Departe de a fi un vast tratat de chimie fizică, volumul de față este doar o deschidere spre chimia fizică, o introducere în studiul acestei științe, o etapă necesară în pregătirea chimiștilor de azi și de mîine.

Atît în tratarea teoriilor atomice, cît și a legăturii chimice s-a urmat, pe cît s-a putut, firul dezvoltării istorice, fiindcă dezvoltarea istorică oglindește în mare măsură însăși desfășurarea logică a cunoașterii. Această abordare a permis o tratare concentrică a materiei : atît teoria atomilor, cît și a legăturii chimice se repetă la trei niveluri, corespunzătoare la etape bine definite din evoluția obiectului : clasică, cuantic-clasică, cuanto-mecanică. Așa cum se știe, prezentarea concentrică îndeplinește cerințe pedagogice de care o lucrare de inițiere cum este cea de față trebuie să țină seama.

Aparatul matematic utilizat nu depășește nivelul cunoștințelor de matematică predate studenților din facultățile de chimie și de inginerie chimică. Pentru a nu slăbi legătura dintre reprezentările concrete fizico-chimice prin intercalarea unor calcule extinse, desfășurarea calculelor mai voluminoase se dă în apendicele cu care se încheie acest volum.

11 iunie 1976
București

I. G. MURGULESCU

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Introducere 13

TEORIA CORPUSCULARĂ A MATERIEI

Secţiunea I

ÎNCEPUTURILE TEORIEI ATOMICE. TEORIA ATOMICĂ CLASICĂ

Capitolul I. **Începuturile teoriei atomice şi dezvoltarea sa în secolul al XVIII-lea** 31

Bibliografie 34

Capitolul II. **Teoria atomică clasică** 35

1. Bazele teoriei atomice clasice 35
2. Greutăţi atomice şi moleculare 40
3. Valenţa elementelor 43
4. Afinitatea chimică 49
5. Clasificarea periodică a elementelor. Sistemul lui Mendeleev 52
6. Aprecieri critice privind teoria atomică clasică 55

Secţiunea a II-a

ELECTRONI. RAZE POZITIVE. IZOTOPI

Capitolul III. **Descoperirea şi caracterizarea electronului** 57

1. Deviaţia razelor catodice în cîmpuri electrice şi magnetice. Sarcina specifică e/m 58
2. Determinarea sarcinii electronului 64
3. Masa şi raza electronului 66

Capitolul IV. **Razele pozitive (canal)** 68

1. Analiza razelor pozitive prin metoda parabolelor 69
2. Spectrograful de mase 71
3. Izotopi 73

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V. Separarea izotopilor 79

1. Metoda difuzici 80
2. Metoda termodifuzici 83
3. Metoda gravitațională și a centrifugării 84
4. Metoda evaporării și distilării 86
5. Metoda electromagnetică 87
6. Metoda reacțiilor chimice de schimb 87
7. Separarea prin electroliză 89

Secțiunea a III-a

BAZELE EXPERIMENTALE ALE TEORIILOR ATOMICE MODERNE. MODELUL LUI BOHR

Capitolul VI. Bazele experimentale ale modelelor atomice moderne 91

1. Difuzia electronilor 91
2. Difuzia particulelor α prin materie 92
3. Spectrele atomice 100
4. Spectre Roentgen 108

Capitolul VII. Din bazele teoretice ale modelelor atomice moderne 114

1. Ipoteza cuantelor de energie 114
2. Formularea generală a condiției de cuantificare 115
3. Fenomenul (efectul) fotoelectric 117

Capitolul VIII. Primele modele atomice 120

1. Modelul atomic al lui Bohr, Spectrele hidrogenoizilor 121
2. Diagrame spectrale 128
3. Contribuția lui Sommerfeld la teoria hidrogenoizilor 130
4. Cuantificarea în spațiu 135
5. Fenomenul (efectul) Zeeman normal 139
6. Magnetonul lui Bohr 141
7. Spectrele elementelor alcaline 142
8. Multiplicitatea termenilor spectrali. Rotația proprie a electronului . 146
9. Momentul magnetic al electronului rotitor. Anomalia magnetomecanică 150
10. Rotația electronului și structura fină a nivelelor spectrale 152
11. Principiul corespondenței 159

Capitolul IX. Modelul vectorial. Cuplaje 162

1. Sisteme cu un singur electron optic 162
2. Teoria efectului Zeeman anormal 164
3. Atomi cu mai mulți electroni optici 168
4. Spectrul heliului. Principiul lui Fauli 170

Capitolul X. Teoria clasificării periodice a lui Mendeleev. Atomi cu mai mulți electroni 173

1. Numărul electronilor care au același număr cuantic principal . . . 173
2. Teoria clasificării periodice a lui Mendeleev 174
3. Straturi electronice complete și incomplete 179

BCU IASI UNIVERSITY LIBRARY

Biblioteca F... de Chimie

Capitolul XI. **Teoria spectrelor de raze Roentgen** 182

1. Mecanismul emisiei spectrelor Roentgen. Formule spectrale 182
2. Structura razelor Roentgen 185

Privire retrospectivă asupra modelului atomic al lui Bohr 189

Capitolul XII. **Primele teorii electronice ale legăturii chimice** 191

1. Teoria legăturii polare şi a combinaţiilor ionice 191
2. Teoria legăturii nepolare (covalentă) şi a combinaţiilor covalente . . 199
3. Energia de legătură covalentă. Electronegativitate. Rezonanţă . . 204
4. Distanţe interatomice în combinaţii covalente. Raze covalente . . . 211
5. Legătura (puntea) de hidrogen 214
6. Legătura coordinativă 219
7. Legătura intermetalică 229

Secţiunea a IV-a

TEORIA ATOMICĂ ÎN LUMINA MECANICII CUANTICE MODERNE

Capitolul XIII. **Bazele experimentale ale mecanicii cuantice** 236

1. Fenomenul (efectul) Compton 236
2. Difracţia electronilor, atomilor şi moleculelor 239

Capitolul XIV. **Bazele teoretice ale mecanicii cuantice** 245

1. Ecuaţiile lui Schrödinger 245
2. Funcţii şi valori proprii. Ortogonalizare. Normalizare 252
3. Operatori în mecanica cuantică 255
4. Matrice în mecanica cuantică 265
5. Valori medii în mecanica cuantică. Relaţia de incertitudine . . . 276

Capitolul XV. **Tratarea cuanto-mecanică a unor sisteme simple** 282

1. Mişcarea unei particule libere 282
2. Mişcarea unei particule libere, într-o groapă de potenţial 284
3. Mişcarea unei particule intr-o cutie cu pereţi rigizi 285
4. Barieră dreptunghiulară de potenţial. Efect de tunel 287
5. Rotatorul rigid 290
6. Oscilatorul armonic 295

Capitolul XVI. **Teoria atomilor hidrogenoizi** 299

1. Nucleul hidrogenoidului este imobil 299
2. Teoria electronului luminos 310
3. Corecţia pentru mişcarea nucleului atomului hidrogenoid 312

Capitolul XVII. **Metode de aproximaţie în mecanica cuantică** 315

1. Metoda perturbaţiilor 315
2. Metoda variaţiei 322
3. Metoda cîmpului self-consistent 325

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII. Aplicații ale metodei perturbațiilor staționare 334
1. Efectul Stark la sisteme monoelectronice 334
2. Atomul de heliu 339
3. Degenerare și energie de schimb 342

Capitolul XIX. Aplicații ale metodei variaționale 349
1. Sisteme cu un singur electron: atomi hidrogenoizi 349
2. Sisteme cu mai mulți electroni: atomul de heliu. 351

Capitolul XX. Spinul electronic în mecanica cuantică. Consecințe 354
1. Spinul electronic în mecanica cuantică. 354
2. Influența spinului electronic asupra degenerării de schimb 356
3. Principiul lui Pauli 358

Capitolul XXI. Emisia și absorbția luminii. Reguli de selecție 360
1. Emisia și absorbția luminii 360
2. Reguli de selecție 366

Secțiunea a V-a

TEORIA CUANTO-MECANICĂ A LEGĂTURII CHIMICE

Capitolul XXII. Metoda (teoria) legăturii de valență 375
1. Molecula de hidrogen 375
2. Alte molecule. Generalități 386
3. Aplicații la molecule biatomice 396
4. Molecule biatomice heteronucleare 399
5. Molecule poliatomice 402
6. Molecule complexe. Rezonanță 407

Capitolul XXIII. Metoda orbitalelor moleculare 416
1. Generalități 416
2. Ionul molecular de hidrogen H_2^+ 426
3. Molecula de hidrogen H_2 434
4. Molecule biatomice. 438
5. Legături mono- și trielectronice 445
6. Molecule poliatomice 446

Capitolul XXIV. Legătura coordinativă 476
1. Aplicarea metodei legăturilor de valență 477
2. Teoria cîmpului cristalin și a cîmpului liganzilor 484
3. Aplicarea metodei orbitalelor moleculare 489

Capitolul XXV. Legătura metalică 496
1. Metoda orbitalelor moleculare. Teoria lui Bloch 496
2. Aplicarea metodei legăturilor de valență 502

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice I. Evaluarea integralei $\oint p_r \, dr$ 505
Apendice II. Efectuarea integralelor $J_1 = \oint p_r \, dr$, $J_3 = \oint p_\vartheta \, d\vartheta$ 507
Apendice III. Operatorii M_x, M_y, M_z în coordonate sferice 509
Apendice IV. Polinoamele lui Legendre de gradul n 510
Apendice V. Evaluarea integralei (XV,5—15) 511
Apendice VI. Polinoame Legendre asociate (funcţii sferice asociate) normalizate $\overset{\Theta(\vartheta)}{l, \pm m}$ 513
Apendice VII. Primele polinoame ale lui Hermite: $H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$ 514
Apendice VIII. Cîteva din polinoamele lui Laguerre asociate 516
Apendice IX. Funcţii radiale normalizate $R_{n,l}$ pentru atomi hidrogenoizi 516
Apendice X. Expresia cîtorva funcţii de undă pentru hidrogenoizi 517
Apendice XI. Unităţile atomice după Hartree 518
Apendice XII. Efectuarea integralei $\iint \frac{e^{-\rho_1} e^{-\rho_2}}{\rho_{12}} d\tau_1 \, d\tau_2$ 519
Apendice XIII. Energia coulombiană H_{11} şi energia de schimb H_{12} 521
Apendice XIV. Metoda cîmpului self-consistent Hartree-Fock 525
Apendice XV. Separarea variabilelor din ecuaţia (XXIII, 2—1) 527
Apendice XVI. Efectuarea integralelor ε_{aa}, ε_{ab} şi S din (XXIII, 2—14) 529
Apendice XVII. Elemente din teoria grupurilor 531

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY. I, 1. Atoms. Molecules. Chemical bond (Abstract) 561

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCERE

1. **Obiectul chimiei fizice.** Într-o carte de inițiere, cum este cea de față, delimitarea, încă din primul moment, a obiectului său, este o cerință firească. În adevăr, prin aceasta se deschide cititorului o perspectivă a domeniului pe care-l îmbrățișează cartea și se stabilește, de la început, cadrul lucrării. Totodată, prin determinarea obiectului cărții se facilitează și schițarea unui plan rațional de prezentare a materiei.

Chimia fizică are un titlu format prin asocierea numelor a două științe de sine stătătoare: chimia și fizica. În acest caz, dacă obiectul acestor două din urmă științe este cunoscut cititorului, așa cum este firesc să presupunem, determinarea obiectului chimiei fizice se reduce la *stabilirea raportului dintre această știință compozită și cele două științe primare constitutive*: chimia și fizica.

Pentru a răspunde la problema astfel pusă, este de observat că din cele două cuvinte asociate în denumirea de chimie fizică, cuvîntul „fizică" este în realitate adjectiv pe lîngă cuvîntul care-l precede. Acest fapt apare evident în titlul pe care la origine, spre sfrșitul primei jumătăți a secolului al XVIII-lea l-a dat acestei științe M. V. Lomonosov [1]), părintele și întemeietorul său: *fiziceskaia himia*. Aceeași denumire — physikalische Chemie — i-a fost atribuită și în țara care, în a doua jumătate a secolului al XIX-lea, a dezvoltat și consfințit chimia fizică ca știință. În țara noastră se folosea de asemenea la început denumirea mai adecvată de „chimia fizicală", care părea să fie definitiv introdusă în limba română în urma apariției manualelor de chimie fizică ale profesorului P. Bogdan [2]) de la Universitatea din Iași. După reforma învățămîntului din 1948 însă a rămas și s-a menținut în toate actele oficiale (planuri, programe de învățămînt) numai denumirea de chimie fizică.

Din aceste referiri la titlul disciplinei rezultă că chimia fizică are *același obiect* ca și chimia descriptivă (anorganică și organică) de care se poate deosebi — în linii mari — numai prin *modul de a-l aborda*. Obiectul chimiei descriptive îl formează studiul și cercetarea fenomenelor (transformărilor) chimice, presupuse familiare cititorului. Modul propriu

---

[1]) A. F. Kapustinski, „M. V. Lomonosov — întemeietorul chimiei fizice", (în l. rusă) Moscova, 1949, p. 15—19.

[2]) P. Bogdan, „Introducere în studiul chimiei fizicale". Partea I, Iași, 1929, prima ediție a apărut în 1921.

de abordare a fenomenelor chimice în chimia fizică este denumit în titlul său „fizic" sau „fizical". Acest mod poate avea mai multe înţelesuri. Poate însemna, astfel, introducerea cunoştinţelor şi metodelor (teoretice şi experimentale) din fizică în cercetarea şi studiul fenomenelor chimice sau raportarea fenomenelor chimice la fenomene fizice mai simple, sistematizarea şi coordonarea fenomenelor chimice cu ajutorul principiilor şi teoriilor din fizică etc. ... etc.

Toate aceste înţelesuri se întîlnesc în diferitele încercări de a determina obiectul chimiei fizice. Cu o uimitoare clarviziune a caracterizat Lomonosov acest obiect: „Chimia fizică este o ştiinţă — scrie el [1] — care explică, pe baza principiilor şi experienţelor fizice, cauza a tot ce se produce în corpuri complexe prin operaţiunile chimice". Puţin s-a mai adăugat ulterior la conţinutul acestei cuprinzătoare definiţii.

Astfel, van't Hoff [2], unul din principalii creatori ai acestei ştiinţe, defineşte chimia fizică ca „ştiinţa consacrată introducerii cunoaşterii fizice în chimie, cu scopul de a folosi acesteia din urmă". Aceeaşi orientare a fost explicit adoptată de Partington [3] în admirabilul său tratat de chimie fizică. În mod asemănător defineşte Jellinek [4] chimia fizică" ca acea ştiinţă care caută să explice fenomenele chimice mai complicate prin fenomene fizice mai simple, adică să le raporteze la ele". Şi mai departe: „Chimia fizică încearcă să aplice metodele experimentale şi teoretice din fizică la fenomenele chimice". Prin această completare se revine, în fond, la definiţia dată acestei ştiinţe de clasicii chimiei fizice.

Concepţii asemănătoare, mai mult sau mai puţin clare, mai mult sau mai puţin cuprinzătoare se întîlnesc în numeroasele manuale de chimie fizică [5]. În altele se ocoleşte determinarea obiectului acestei ştiinţe şi se intră direct în expunere, după o eventuală prezentare a cuprinsului cărţii [6].

Dacă chimia fizică face apel la metodele şi rezultatele teoretice şi experimentale ale fizicii, în vederea rezolvării problemelor de chimie, nu însemnează că chimia descriptivă (anorganică şi organică) nu aplică la rîndul său metode şi rezultate din fizică. Balanţele, termometrele, manometrele ... sînt numai cîteva din numeroasele instrumente cu ajutorul cărora se efectuează „măsurători fizice" în cele mai multe şi curente operaţii de chimie preparativă sau descriptivă.

Imposibilitatea de a trage o linie de separare principală între chimia fizică şi chimia descriptivă din punctul de vedere al apelului la resursele din fizică, era în general clară chimiştilor încă de la sfîrşitul secolului

---

[1]) A. F. Kapustinski, loc. cit. p. 17.
[2]) J. H. van't Hoff, *Journ. Phys. Chem.*, 9, 81 (1905).
[3]) J. R. Partington, „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", London-New York-Toronto, Vol. 1, 1949, p. 7.
[4]) K. Jellinek, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", Stuttgart, vol. 1, 1929, p. 5.
[5]) Vezi spre exemplu: S. Glasstone, „Textbook of Physical Chemistry", New York, 1947, p. XI-XIII. R. Brdicka, „Grundlagen der physikalischen Chemie," Berlin, 1961, p. VIII – IX.
[6]) Vezi, spre exemplu: „H. S. Taylor şi S. Glasstone, „A Treatise on Physical Chemistry", New York, vol. I, 1947. G. Pannetier, „Chimie générale", Paris, 1966, vol. I.

trecut. Astfel, Wi. Ostwald[1]), un alt participant la crearea și statornicirea chimiei fizice ca știință, observă: „Numele" *chimie-fizică* „*exprimă* ... că în acest domeniu se face o *mai largă întrebuințare a multiplelor resurse ale fizicii decît în chimia descriptivă sau preparativă*, care mai demult a format principala parte a științei chimice".

În anii care au urmat, resursele de cercetare și cunoaștere ale fizicii, filtrate și vehiculate prin mijlocirea chimiei fizice, au pătruns tot mai mult și mai profund atît în chimia descriptivă (anorganică și organică) cît și în tehnologia și ingineria chimică. Judecînd *numai* după volumul și varietatea mijloacelor din fizică aplicate în cercetările moderne de chimie, a devenit tot mai dificil de stabilit dacă o cercetare se încadrează în chimia preparativă sau în chimia fizică. Este cea mai grăitoare dovadă de utilitatea acestei din urmă științe, de prețuirea contribuției pe care chimia fizică o aduce la studiul și cercetarea fenomenelor chimice în general.

Dar această situație dovedește totodată că definițiile clasice date chimiei fizice, din care am menționat cîteva mai înainte, nu redau cu suficientă fidelitate obiectul acestei științe, nu accentuează toate principalele sale trăsături. Într-adevăr, aplicarea metodelor și datelor experimentale și teoretice din fizică la studiul fenomenelor chimice nu decurge dintr-o îmbinare spontană a cunoștințelor de fizică și de chimie. Dacă această îmbinare s-ar putea produce nemijlocit, fără nici o pregătire deosebită, chimia fizică nu și-ar fi dovedit utilitatea. În realitate, aplicarea resurselor de cunoaștere din fizică la transformările chimice nu este o operație simplă ci un proces complex care implică *selecționarea și prelucrarea cunoștințelor și principiilor din fizică pentru elaborarea lor într-un sistem științific adaptat cerințelor chimiei.* Această activitate de adaptare a tezaurului din fizică la cercetarea fenomenelor chimice, de creare a tiparelor pentru valorificarea acestui tezaur în științele chimice constituie încă o trăsătură caracteristică a chimiei fizice. Numai o dată această operație terminată, se deschid și căile pentru fructificarea acestei științe în cercetările și studiile curente de chimie descriptivă.

Din numeroasele exemple care ar putea fi citate pentru a ilustra trăsătura caracteristică subliniată mai sus, vom menționa doar constituirea unui singur domeniu din chimia fizică: teoria termodinamică a echilibrului chimic. Domeniul, cu vaste implicații în tehnologia și ingineria chimică, are în esență la bază numai principiile din termodinamică. Dar pentru elaborarea unui sistem cuprinzător de cunoștințe despre echilibrul chimic, adaptat condițiilor concrete în care au loc procesele chimice a fost creată o întreagă știință nouă — termodinamica chimică — cu conținut unitar propriu, la a cărei întemeiere și dezvoltare și-au adus contribuțiile lor originale savanți iluștri ca Horstmann, van't Hoff, Gibbs, Nernst, Lewis și alții. Din cauza caracterului foarte general al principiilor din termodinamică, adaptarea lor, în vederea aplicării la fenomenele chimice, reclamă un efort original de creație echivalent cu o nouă descoperire științifică. Observația este valabilă și pentru celelalte domenii din

[1]) Wi. Ostwald, „Grundriss der allgemeinen Chemie", Leipzig, 1909, p. 2. Prima ediție a cărții ca și „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" de același autor, au apărut cu mult înainte. Sublinierea din textul citat ne aparține.

chimia fizică care se întemeiază pe alte principii sau legi din fizică. Introducerea fizicii în chimie nu este deci o acţiune simplă, directă şi nemijlocită ci o sarcină complexă care se realizează pe calea anevoioasă a creării şi dezvoltării unei ştiinţe noi : chimia fizică.

Să notăm de asemenea că, în unele cazuri, rezolvarea unor probleme dificile de chimie fizică a stimulat cercetări care au dus la completarea unor importante domenii *din fizică* cu adevăruri noi, de mare răsunet ştiinţific.

Astfel, pentru a veni în întîmpinarea unui vechi deziderat al chimiştilor de a calcula afinitatea chimică numai din *date termochimice*, Nernst [1] a fost condus la descoperirea şi formularea principiului al 3-lea din termodinamică, a cărui semnificare şi generalitate depăşeşte cu mult limitele chimiei fizice. Din tezaurul ştiinţific al fizicii, chimia fizică a primit şi primeşte pentru constituirea sa o mare bogăţie de date şi rezultate ştiinţifice dar ea îşi aduce totodată contribuţia proprie la îmbogăţirea acestui tezaur.

Consideraţiile de mai înainte conduc la următoarea concluzie despre chimia fizică şi obiectul său : *chimia fizică are ca obiect aplicarea cunoştinţelor şi metodelor experimentale şi teoretice din fizică la studiul şi cercetarea fenomenelor şi substanţelor chimice, în care scop selecţionează, prelucrează şi completează datele din fizică şi le elaborează într-un sistem ştiinţific propriu, adaptat cerinţelor ştiinţelor chimice.*

2. **Alte denumiri, alte înţelesuri.** Pe lîngă denumirea clasică de chimie fizică au fost introduse între timp şi alte denumiri cu intenţia de a sublinia trăsături sau aspecte ale acestei ştiinţe, considerate importante sau esenţiale. Unele din aceste denumiri au avut o existenţă efemeră sau au rămas la o utilizare restrînsă ; altele însă au fost bine primite şi continuă să se bucure de oarecare răspîndire.

Printre acestea din urmă un loc de frunte ocupă denumirea de *fizică-chimică*. Este într-un fel inversarea funcţiunii şi locului celor două cuvinte din titlul iniţial de chimie fizică. Prin această inversare însă n-a fost răsturnat totdeauna şi raportul dintre cele două ştiinţe de bază constituente — fizica şi chimia. De aceea, iniţial manualele şi tratatele de fizică chimică nu se deosebesc esenţial de cele de chimie fizică. Eucken [2] care pare a fi introdus denumirea de fizică chimică, o justifică prin aceea că „centrul de greutate al domeniului comun fizicii şi chimiei este de pe acum aşa de tare deplasat spre fizică încît apare indicat să se dea preferinţă denumirii de „fizică chimică". În afară de chestiunea de preferinţă, din punct de vedere al conţinutului el pune semnul egalităţii între fizică chimică şi chimia fizică [3]).

În timpul din urmă se încearcă să se delimiteze însă un conţinut propriu pentru fizica chimică, diferit oarecum de al chimiei fizice. Astfel, Prigogine [4] consideră ca obiect al primei „un anumit număr de probleme fundamentale care privesc proprietăţile moleculelor şi atomilor precum

---

[1]) W. Nernst, „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes", Halle, ed. a II-a, 1924.
[2]) A. Eucken, „Lehrbuch der Chemischen Physik", Leipzig, 1930.
[3]) A. Eucken, „Grundriss der physikalischen Chemie", Leipzig, 1959, p. 2.
[4]) „Advances in Chemical Physics", vol. I, New York and London, 1958, p. IX.

și comportarea ansamblelor statistice de molecule și atomi". Acest grup de probleme este considerat „caracteristic pentru fizica chimică modernă".

O altă motivare pentru această denumire găsim în The Journal of Chemical Physics [1]. Plecîndu-se de la constatarea că granița artificială dintre fizică și chimie a fost în realitate eliminată ..., editorul își propune ca prin această revistă să întindă o punte peste spărtura dintre revistele de fizică și revistele de chimie. Acest nobil scop putea fi atins însă tot așa de bine dacă revista purta titlul de „chimie fizică". Este totuși de înțeles că pentru o revistă publicată de un institut de fizică [2] să se prefere titlul de fizică chimică, în care locul întîi să revină fizicii.

Deși chimia fizică este o știință atît teoretică cît și experimentală, unii oameni de știință consideră ca trăsătură a sa caracteristică în primul rînd bogatul său conținut teoretic. De aici denumirea de „chimie teoretică" atribuită unor reputate cărți de chimie fizică [3].

Uneori această denumire este dată lucrărilor care cuprind numai anumite părți din chimia fizică: teoria cuantică a valenței, structura moleculelor în lumina însușirilor lor optice [4], teoria statistică a proceselor chimice și altele. Acest din urmă înțeles este păstrat și în titlul unor reviste, recent apărute [5]. De observat că între chimia teoretică astfel înțeleasă și fizica chimică concepută de Prigogin nu apare vreo deosebire importantă.

Legile și teoriile din chimia fizică se aplică la grupe mari de fenomene chimice similare. Soluțiile pe care ea le dă problemelor de chimie au un caracter general. Pentru accentuarea acestei trăsături, manuale reușite de chimie fizică poartă uneori denumirea de „Chimie generală" [6]. Această denumire poate însă da naștere la confuzii deoarece și manualele de inițiere în studiul general al chimiei sînt de preferință intitulate în acest fel.

Se cunosc și lucrări de chimie fizică în a căror denumire se asociază la titlul fundamental „Chimie fizică" încă unul sau chiar ambele atribute menționate mai înainte [7] (teoretică, generală).

Să menționăm, în sfîrșit, și încercarea de a pune în circulație denumirea de chimie matematică. Pentru prima dată [8] ea apare în 1741 în lucrarea lui Lomonosov „Elemente de chimie matematică".

---

[1]) *The Journal of Chemical Physics*, în orice număr, p. II.

[2]) Revista este publicată de Institutul American de Fizică.

[3]) Exemple: W. Nernst, „Theoretische Chemie, von Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamic", Stuttgart, 1907. Prima ediție a apărut în 1893.
K. L. Wolf, „Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre", Leipzig, 1959, ed. a IV-a. Ed. I a apărut în 1943.

[4]) S. Glasstone, „Theoretical Chemistry", Toronto — New York — London, 1948, (aV-a ediție).

[5]) Cum este *Teoretica Chimica Acta*, editată de prof. Hartmann începînd din 1962.

[6]) Exemplu: G. Pannetier, și P. Souchay, „Chimie générale, „Paris, 1964 („Cinétique chimique") și 1966 („Atomistique et liaisons Chimiques").

[7]) Exemplu: J. H. van't Hoff, „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie", Braunschweig (3 cărți), 1901.

[8]) A. F. Kapustinski, „M. V. Lomonosov — întemeietorul chimiei fizice", Moscova, 1940, p. 15.
B. I. Spasski, Studiul introductiv la lucrarea: „M. V. Lomonosov", București, 1951, p. 26, traducere din l. rusă.

În această lucrare se insistă asupra necesității utilizării metodelor cantitative în chimie, asupra stabilirii de relații cantitative în vederea prelucrării lor matematice. Este ideea inițială pe care Lomonosov avea să o desăvîrșească și să o concretizeze, mai tîrziu, prin crearea unei adevărate științe noi: chimia fizică.

Încercarea de a elabora un manual de chimie matematică este repetată, la începutul acestui secol, de către van Laar [1]. Așa cum fizica este demult împărțită în fizică experimentală și fizică matematică — spune autorul cărții în prefață — a sosit momentul „să împărțim și chimia în două ramuri principale corespunzătoare, dintre care prima poate fi de asemenea denumită chimie experimentală, a doua chimie matematică". Chimia experimentală, cuprinzînd chimia descriptivă (anorganică și organică) și chimia fizică, urma să se bazeze mai ales pe experiență, cu o utilizare minimă a calculului matematic, pe cînd chimia matematică ca și fizica matematică urma să plece de la cîteva date și principii teoretice furnizate de chimia experimentală și să construiască pe ele — *more mathematico* — edificiul noii științe. În realitate, lucrarea lui van Laar de chimie matematică tratează la nivel ridicat, o parte din chimia fizică: teoria termodinamică a echilibrului chimic. În anii care au urmat, odată cu ieșirea din circulație a denumirii de fizică matematică, și-a pierdut orice justificare și denumirea de chimie matematică.

În ultimele decenii, denumirea clasică de chimie fizică și-a recucerit tot mai mult o poziție dominantă printre celelalte denumiri menționate mai sus. Această denumire clasică, cuprinzătoare și de largă circulație, a fost păstrată și pentru introducerea de față.

3. **Planul expunerii.** Am arătat mai sus că chimia fizică are ca obiect, ca și chimia descriptivă, studiul transformărilor (reacțiilor) și substanțelor chimice. La o transformare chimică pot fi însă deosebite următoarele momente principale:

— momentul inițial, cînd un sistem de corpuri este pus să reacționeze, sub acțiunea unor eventuali agenți (căldură, lumină, electricitate ...);

— desfășurarea în timp a transformării, în legătură cu factorii care îi determină direcția, mecanismul și viteza;

— momentul final, cînd rapoartele dintre cantitatea corpurilor rezultate din reacție și a corpurilor inițiale rămîn invariabile.

Această fragmentare a fenomenului chimic, în realitate unitar, nu este nici absolută nici unică. Ea se justifică numai prin necesitatea stabilirii unui principiu care să permită întocmirea unui plan de expunere cît mai logic, cît mai sistematic și cît mai didactic.

Cunoșterea corpurilor inițiale implică studiul compunerii lor din particulele materiale care iau parte la reacție (molecule, ioni, atomi, particule subatomice) și al legăturilor (forțelor) esențiale care se stabilesc între molecule în procesul chimic. De aceea, primului moment din studiul transformărilor chimice îi corespunde partea I din expunerea care cuprinde: *Structura atomilor. Legătura chimică. Structura moleculelor.* Aici se operează de cele mai multe ori cu particule izolate sau în număr limi-

[1] J. J. van Laar, „Lehrbuch der mathematischen Chemie", Leipzig, 1901.

tat, strict suficient pentru a produce un act fizic sau chimic elementar (emisia sau absorbția unei cuante de energie, îmbinarea cîtorva atomi într-o moleculă etc....).

În partea a II-a a lucrării, desfășurarea reacțiilor chimice este considerată în condițiile firești în care ele au loc : cu participarea unui imens număr de particule (atomi, ioni, molecule). De aceea, se va considera mai întîi legătura dintre proprietățile principalelor stări ale materiei (gaze, lichide, solide) și compunerea lor corpusculară. Aceste cunoștințe facilitează înțelegerea desfășurării reacțiilor chimice, a vitezei lor și a factorilor de care ea depinde. Studiul vitezelor de reacție formează obiectul unei importante secțiuni din chimia fizică : cinetica chimică. Partea a II-a a lucrării va cuprinde în consecință : *Teoria corpusculară a stărilor materiei și Cinetica chimică.*

În sfîrșit, partea a III-a este consacrată studiului echilibrului chimic, caracterizat prin invariabilitatea stării sistemului după terminarea reacției. În opoziție cu cinetica chimică, această parte ar putea fi numită statică chimică. Vom prefera totuși să o intitulăm : *Teoria echilibrului chimic.*

Este inutil să stăruim asupra legăturii strînse care unește cele trei părți care constituie lucrarea. Acest fapt face imposibilă separarea riguroasă și înlănțuirea perfect logică a cunoștințelor expuse în diferitele secțiuni și capitole ale cărții. Așa, spre exemplu, pentru dezvoltarea teoriei statistico-moleculare a stărilor materiei (Partea a II-a) se face apel la funcțiile termodinamice ale sistemelor care își găsesc o tratare sistematică numai în ultima parte a cărții (Partea a III-a). De asemenea, prezentarea teoriei vitezelor absolute de reacție (Partea a II-a : *Cinetica chimică*) se bazează pe cunoștințele fundamentale privind echilibrul chimic care sînt expuse sistematic ulterior (Partea a III-a). Exemplele unor astfel de abateri de la o logică rectilinie a prezentării, de răsturnare a ordinii logice și de interpenetrare a unor părți din expunere ar putea fi înmulțite. Deficiențele de acest gen nu sînt caracteristice planului de expunere schițat mai sus. Ele sînt inevitabile în oricare împărțire a conținutului chimiei fizice. Într-o asemenea situație, pentru a atenua dezavantajele didactice care decurg din aceste deficiențe, unele repetiții și reveniri sînt inevitabile. Dar, cînd nu se abuzează ... *repetitio est mater studiorum.*

Împărțirea de mai sus a materiei care constituie chimia fizică nu este unică și unanim acceptată. Conduși de alte considerații, diferiți autori prezintă principalele părți din chimia fizică în altă ordine, cu altă structură. Unii încep cu teoria termodinamică a echilibrului chimic, alții cu teoria moleculară a stărilor materiei și termină cei mai mulți cu legătura chimică și structura moleculelor. La alți autori găsim o succesiune a părților a cărei logică este mai greu perceptibilă. Cînd manualele întrunesc calități esențiale (competență, claritate), se resimt numai în mică măsură de ordinea și organizarea părților și secțiunilor lor constituente.

Planul expunerii, adoptat în această lucrare de introducere, are avantajul logic al mersului de la simplu la compus (de la atomi la molecule, de la molecule la ansambluri moleculare din corpuri), de la elementar

la integral (de la actul formării unei molecule unice la reacţia chimică integrală, cu participarea unui număr mare de particule). Din păcate acest avantaj logic nu se îmbină totdeauna şi cu avantajul didactic: de la uşor la dificil, de la uşor accesibil la mai greu accesibil. Astfel, pentru a nu menţiona decît un exemplu, teoria legăturii chimice prezentată în partea I s-a ridicat la un nivel matematic care o face greu accesibilă comparativ cu alte chestiuni tratate ulterior (în partea a II-a). Dar rezolvarea rodnică a problemelor puse de teoria stărilor de agregare, de cinetică chimică, de statistică termodinamică nu se poate duce la capăt fără cunoştinţe profunde despre structura moleculară şi legătura de valenţă care condiţionează interacţiile moleculare şi reactivitatea chimică. De aceea, sacrificînd uneori avantaje didactice, îndreptăm către cititor îndemnul poetului [1]:

Nunc animum nobis adhibe veram ad rationem ...

de a da preferinţă raţiunii logice, deşi este adesea legată de un surplus de efort.

4. Din istoricul şi tendinţele actuale ale chimiei fizice. Aşa cum am menţionat mai înainte, părintele şi întemeietorul chimiei fizice este marele savant rus Mihail Vasilievici Lomonosov. Într-o dare de seamă pe anul 1751 el scria: „Am dictat studenţilor pentru prima dată bazele chimiei fizice" din care ţinea săptămînal 4 ore de curs [2]. Un an mai tîrziu el elabora „Cursul de chimie fizică reală" în care obiectul noii discipline — chimia fizică — era enunţat cu deosebită clarviziune.

Chimia fizică forma deci nu numai obiectul preocupărilor ştiinţifice (teoretice şi experimentale) ale lui Lomonosov ci şi al activităţii sale didactice. În laboratorul său efectuau lucrări practice studenţii în chimie iar în 1754 V. I. Klementiev, elevul lui Lomonosov, îşi susţine disertaţia în chimie fizică: „Despre creşterea greutăţii pe care o capătă metalele după depunere", cea dintîi disertaţie în această specialitate din istoria învăţămîntului şi ştiinţei. Totodată, îmbinînd rezultatele experienţelor de laborator cu geniala sa intuiţie, Lomonosov a fundamentat legea conservării masei şi mişcării pe care a enunţat-o în anul 1758.

Ideile şi preocupările lui Lomonosov nu au avut ecoul meritat şi au rămas multă vreme date uitării. Abia un secol mai tîrziu, în 1860, profesorul Beketov, inspirîndu-se din lucrările lui Lomonosov, iniţiază la Universitatea din Harkov un curs intitulat „Corelaţia dintre fenomenele fizice şi chimice". În 1865, Beketov începe cursul pe care-l intitulează „Chimie fizică". La Universitatea din Harkov se înfiinţează chiar o secţie de specializare în „chimie fizică", se organizează lucrări practice pentru studenţii secţiei, se efectuează cercetări din domeniul acestei discipline [3].

În a doua jumătate a secolului al XIX-lea, cercetările de chimie fizică se dezvoltă repede şi se răspîndesc şi în alte ţări. Încep să apară numeroase lucrări de chimie fizică dintre care menţionăm cercetările lui M. Berthelot şi L. Péan de St. Gilles asupra afinităţii chimice şi echilibrului chimic (1862—1879), lucrările lui H. Sainte Claire Deville asupra

---

[1] T. Lucretius Carus, „De rerum natura", Cartea II, vers 1023.
[2] A. F. Kapustinski, op. cit., p. 17.
[3] A. F. Kapustinski, op. cit., p. 18.

disociației termice (1864 — 1866), ale lui C. M. Guldberg și P. Waage asupra afinității chimice (1864 — 1879), lucrările lui A. Hortsman de termodinamică chimică (1869 — 1877) și ale lui H. von Helmholtz (1877 — 1883), cercetările lui J. W. Gibbs asupra echilibrului substanțelor eterogene (1866 — 1879), lucrările de termochimie ale lui J. Thomsen (1882 — 1886), lucrările lui J. H. van't Hoff de stereochimie (1877), de dinamică chimică (1884) și de termodinamică chimică (1885), lucrările lui M. Planck privind termodinamica soluțiilor diluate (1883 — 1887), cercetările lui S. Arrhenius asupra soluțiilor de electroliți (1887) și multe altele [1]. La Leipzig se înființează prima catedră de chimie fizică [2].

Unitatea de conținut, scop și metodă care caracteriza rezultatele consemnate în lucrările menționate, a permis determinarea obiectului și constituirea unei noi științe : chimia fizică. Evenimentul care a omologat definitiv existența noii științe îl formează apariția primei reviste de chimie fizică „Zeitschrift für physikalische Chemie" în ianuarie 1887, sub îngrijirea lui Wi Ostwald și J. H. van't Hoff. Începînd din acest moment se poate vorbi despre chimia fizică modernă.

În anii care au urmat, cercetările de chimie fizică s-au dezvoltat cu repeziciune. Interesul crescînd pentru noua știință și participarea unui număr mereu sporit de savanți la îmbogățirea patrimoniului său se oglindesc în creații științifice dintre cele mai semnificative. Chimia fizică devine treptat obiect de studiu, cu drepturi egale, alături de chimia descriptivă anorganică și organică, în universități și școli superioare. Se organizează laboratoare de chimie fizică, atît pentru scopuri didactice cît și pentru cercetare. În țările cu activitate științifică dezvoltată se editează, după modelul revistei germane amintită mai sus, reviste proprii de chimie fizică : The Journal of Physical Chemistry, în S.U.A. (începînd din 1896), Journal de Chimie physique, în Franța (începînd din 1903), iar în anii puterii sovietice (începînd din 1926) Jurnal fiziceskoi Himii și altele. Se înființează societăți științifice de chimie fizică, se organizează institute naționale de cercetări în diferite domenii ale acestei științe.

Odată cu dezvoltarea și diversificarea cercetărilor și creațiilor de chimie fizică, unele din ramurile sale s-au profilat ca discipline de sine stătătoare, cu direcții proprii de evoluție, cu organe proprii de publicitate. Prima care pășește pe această cale este *electrochimia*. Deja spre sfîrșitul secolului trecut apare Zeitschrift für Electrochemie (începînd din 1894) urmată de Journal of Electrochemical Society (din 1902). Procesul se continuă prin apariția revistei Electrochimica Acta (din 1956) și Elektrochimia, U.R.S.S. (din 1965). Începînd din 1928, Zeitschrift für physikalische Chemie se specializează pe două direcții : Seria A, în care se inserează cercetări de stoechiometrie și termodinamică chimică și seria B care publică lucrări privind procesele chimice elementare și structura materiei. Pentru a cuprinde și difuza rezultatele tot mai bogate, îndeosebi teoretice, din domeniul structurii și legăturii chimice se edi-

---

[1]) Pentru date mai amănunțite : K. Jellinek, „Lehrbuch der physikalischen Chemie", vol. I, Stuttgart, 1928, p. 5—7, vol. III, Stuttgart, 1930, p. 1—3.

[2]) W. Jost, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17 (1966) 1.

teză Jurnal Strukturnoi Himii (din 1960), Teoretica Chimica Acta (din 1962) și Chemical Physics Letters (din 1967). Cercetările de cinetică chimică și cataliză își constituie un periodic propriu : Kinetik i Kataliz (din 1960).

Aceste exemple (la care s-ar putea adăuga și altele) oglindesc dezvoltarea impetuoasă și diversificarea accelerată a preocupărilor și cercetărilor de chimie fizică. Fenomenul depășește prosperitatea firească a unei științe tinere și poate fi înțeles numai în lumina multiplelor aplicații științifice și practice pe care chimia fizică le-a găsit îndată după constituirea sa. Chimia anorganică și organică, utilizînd cuceririle și metodele din chimia fizică, au putut aprofunda și soluționa cu succes sporit problemele proprii, și-au ridicat nivelul teoretic, au cîștigat în vigoare, în exactitate. Dar de efectele favorabile ale chimiei fizice s-a resimțit îndeosebi chimia analitică. Prin chimia fizică s-au putut așeza baze științifice operațiilor analitice din volumetrie și gravimetrie. Totodată s-a constituit și se dezvoltă spectaculos analiza fizico-chimică care reprezintă aplicarea nemijlocită a rezultatelor și a metodelor experimentale din chimia fizică.

În afară de aplicațiile amintite, chimia fizică și-a găsit dintre cele mai rodnice aplicații practice, în tehnologia și ingineria chimică, în metalurgie. Încă de la sfîrșitul secolului trecut [1] și începutul secolului nostru, apar tratate și manuale elaborate în vederea facilitării aplicării chimiei fizice în tehnică [2] și îndeosebi în industria chimică [3]. Au apărut lucrări memorabile de termodinamică [4] și electrochimie aplicată [5], de aplicații ale chimiei fizice la metalurgie [6]. Procesul acesta a continuat și chimia fizică a pătruns tot mai adînc în tehnologia și ingineria chimică. Astăzi, în cărțile de inginerie chimică își găsesc un loc larg părți importante din chimia fizică [7].

Interesante aplicații a găsit chimia fizică în geochimie și geologie [8] iar mai tîrziu în biologie [9].

În ultimele decenii cuceririle fizicii sînt tot mai amplu și mai accelerat prelucrate și adaptate cerințelor chimiei : patrimoniul chimiei fizice se dezvoltă și se îmbogățește, ceea ce permite abordarea problemelor de chimie cu mijloace teoretice și experimentale tot mai eficiente. Astfel, teoria electronică a atomilor a permis explicarea și înțelegerea legii perio-

---

[1] F. Haber, ,,Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischen Grundlagen", München — Leipzig, 1898.

[2] Spre exemplu : A. Arndt, ,,Technische Anwendungen der physikalischen Chemie", Berlin, 1907.

[3] Spre exemplu : B. Kremann, ,,Anwendung physikalische-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden", Halle a.d.s., 1911.

[4] F. Haber, ,,Thermodynamik technischer Gasreaktionen", München — Berlin, 1905.

[5] G. Grube, ,,Grundzüge der angewandten Elektrochemie", Bd. I, în 1922.

[6] W. Fraenkel, ,,Leitfaden der Metallurgie mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch -chemischen Grundlagen", Dresden-Leipzig, 1922.

[7] A se vedea spre exemplu : O. Levenspiel, ,,Technica reacțiilor în ingineria chimică", traducere din l. engleză, București, 1967.

[8] A se vedea spre exemplu lucrarea clasică a lui J. H. van't Hoff, ,,Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen".

[9] *Journal de chimie physique* a luat în anii din urmă titlul de : *Journal de chimie physique et chimie physique biologique.*

dicității a lui Mendeleev care stă la baza clasificării elementelor și a sistematicii chimice. Mecanica cuantică a furnizat mijloacele teoretice pentru elaborarea unei învățături cuprinzătoare despre structura moleculelor, legătura și reactivitatea chimică. S-a constituit și se dezvoltă chimia cuantică care are ca scop „să edifice o teorie a structurii și reactivității chimice ținînd seama de mișcarea electronilor" [1]. Metodele spectroscopice și magnetice procură principalele informații experimentale în acest scop.

Progresele mari înregistrate în același timp de teoria moleculară a gazelor condensate și a lichidelor au deschis calea unui nou avînt al teoriei moleculare a soluțiilor [2] și al cineticii chimice în lichide și soluții. Numeroase metode experimentale au fost elaborate pentru studiul „reacțiilor rapide" [3] în gaze și soluții de la care se așteaptă o cunoaștere mai completă a proceselor cinetice fundamentale.

Pentru extinderea și aprofundarea cunoștințelor privitoare la cinetica reacțiilor care implică faze solide și la fenomenele de cataliză eterogenă o contribuție hotărîtoare aduc rezultatele obținute în fizica solidului. Bogate în consecințe pentru cinetica chimică s-au dovedit îndeosebi concepțiile teoretice și datele experimentale despre structura metalelor și a semiconductorilor, care au și început a fi valorificate pentru edificarea unei teorii a catalizei [4].

În sfîrșit, dezvoltarea termodinamicii statistice și termodinamica fenomenelor ireversibile dau un nou impuls termodinamicei chimice, spre noi obiective, spre noi rezultate.

Dar mijloacele matematice utilizate în prezentarea și aplicarea acestor teorii la fenomenele și problemele de chimie sînt de cele mai multe ori foarte complicate. Din această cauză, deși în ultimele decenii s-au făcut progrese importante în această direcție, sîntem încă departe de prelucrarea mulțumitoare a teoriilor din fizică în vederea adaptării lor la temele de chimie. Este deci de așteptat că „vom fi ocupați un timp foarte lung ca să obținem toate consecințele acestor frumoase teorii, dar în tot acest timp vom ști tot mai mult despre natură" [5].

5. **Chimia fizică în România.** Preocupări științifice incidentale pentru teme de chimie fizică găsim la chimiștii români încă din 1900. Astfel, profesorul G. G. Longinescu [6] de la Universitatea din București stabilește în anii 1901—1903 ecuații originale prin care se pun în evidență relații interesante între temperaturile de fierbere ale lichidelor organice și compoziția lor chimică exprimată prin greutățile moleculare și numărul atomilor din moleculă. Încă mulți ani după aceea și-a continuat cercetările privind structura moleculară a fazelor condensate și îndeosebi fenomenul de asociație moleculară [7].

[1]) R. Daudel, R. Lefebre, C. Moser, „Quantum Chemistry", New York — London, 1959, p. 9.
[2]) I. Prigogine, „The Molecular Theory of Solutions", Amsterdam, 1957.
[3]) E. F. Caldin, „Fast Reactions in Solutions", Oxford, 1964.
[4]) Th. Wolkenstein, „Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern", traducere din l. rusă, Berlin, 1964.
[5]) J. Slater, „Quantum Theory of Matter", London, 1953, p. VII.
[6]) G. G. Longinescu, *Ann. scient. Univ. Jassy*, **1**, 359 (1901); 288 (1903).
[7]) G. G. Longinescu, *Ann. scient. Univ. Jassy* **3**, 26 (1904). *J. Chim. phys*, **1**, 289 (1903); **6**, 552 (1908).

Preocupări sistematice și continue pentru noua știință apar însă numai în urma introducerii chimiei fizice ca obiect de studiu în facultățile de științe din universități. Atunci iau ființă catedre de chimie fizică pe lîngă care se organizează primele laboratoare de specialitate, atît didactice cît și de cercetare.

Prima catedră de chimie fizică s-a înființat la Universitatea din Iași în 1921 cînd a fost încredințată profesorului P. Bogdan care a ilustrat-o cu competență și entuziasm pînă în 1944. A fost apoi constituită catedra de chimie fizică de la Universitatea din Cluj, al cărei titular a fost numit profesorul Dan Rădulescu. A urmat apoi înființarea conferinței de chimie fizică, în 1929, la Universitatea din București, ilustrată un timp de profesorul Eugen Angelescu.

Un moment important pentru stimularea interesului tineretului studios față de această știință este marcat de apariția manualelor profesorului P. Bogdan [1] între anii 1921—1929. A urmat apoi, în 1931, manualul profesorului E. Angelescu, intitulat „Curs de chimie fizică". O activitate științifică meritorie s-a înfiripat pe lîngă catedrele înființate, din principalele domenii ale chimiei fizice : structura moleculară din date spectroscopice (la Cluj), echilibre chimice eterogene și fenomene de adsorbție (la București, Cluj), electrochimie (la Iași și Cluj) și altele.

O puternică și multilaterală dezvoltare a luat chimia fizică în România numai în anii puterii populare odată cu avîntul general al învățămîntului și științei. În urma Reformei Învățămîntului din 1948, a fost introdusă chimia fizică ca obiect de studiu în toate facultățile de chimie din universități, în facultățile de chimie tehnologică din institutele politehnice și în alte facultăți cu profil chimic-tehnologic. La Facultatea de chimie a Universității din București au fost organizate secții de specializare în „chimia fizică" (1951) și în „chimia radiațiilor" (1957—1958). Pe lîngă îndeletnicirile didactice se desfășoară la catedrele de chimie fizică și o vie activitate de cercetare. Pentru diversificarea și aprofundarea cercetărilor din această știință a fost creat Centrul de chimie fizică din București. Au fost pregătite numeroase cadre tinere, specializate în diferite domenii din chimia fizică, care contribuie prin creațiile lor științifice la rezolvarea problemelor puse de industria noastră chimică, în plin avînt, și la progresul general al științelor fizice și chimice.

---

[1]) „Introducere în studiul chimiei fizicale. Partea I-a Teoria cinetică", București, 1921, „Partea a II-a Termodinamica" București, 1924, „Partea a III-a Electrochimia", București, 1928, „Partea a IV-a Radioactivitatea și structura materiei", București, 1929.

Teoria corpusculară a materiei

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CORPURILE MATERIALE sînt percepute în general ca sisteme *continue*. Discontinuităţile apar numai la suprafeţele care le limitează şi le separă. Cercetarea mai profundă a arătat însă că în realitate materia nu formează un „continuum" în nici una din stările sale de agregaţie ci este constituită din unităţi materiale distincte, din *corpuscule* foarte mici, inaccesibile observaţiei directe. Această reprezentare stă la baza teoriei corpusculare a materiei, a teoriei structurii sale atomice şi moleculare.

Teoria structurii corpusculare a materiei cunoaşte o dezvoltare de aproape două milenii şi jumătate. Începuturile sale se află în nemuritoarea învăţătură despre atomi a filozofilor naturalişti greci Leucipp şi Democrit care au trăit în sec. al V-lea înaintea erei noastre. De atunci, cuceririle gîndirii şi cercetării ştiinţifice, ale tehnicii şi civilizaţiei, sînt în mare măsură legate de progresele concepţiei corpusculare — atomice — a materiei.

Din antichitate pînă astăzi, atomismul a străbătut un drum de profunde prefaceri şi de mari succese, pe care pot fi deosebite două etape. Prima sa etapă se prelungeşte pînă în secolul al XVII-lea al erei noastre. Începînd din acest secol, concepţia corpusculară despre structura materiei se impune tot mai mult atenţiei oamenilor de ştiinţă, influenţînd direct orientarea intelectuală şi creaţiile lor ştiinţifice. Astfel, în secolul XVII, Newton extinde atomismul la explicarea fenomenelor luminoase şi pune bazele teoriei corpusculare a luminii; în sec. al XVIII-lea Daniel Bernoulli aplică concepţia corpusculară la starea gazoasă a materiei şi deschide drumul spre teoria cinetică a stărilor de agregare. Secolele XVII şi XVIII pot fi privite ca perioadă de tranziţie de la prima etapă a atomismului la etapa a doua, care începe odată cu secolul al XIX-lea.

De astă dată, atomismul intră definitiv pe drumul glorios al dezvoltării şi avîntului ştiinţelor fizice şi chimice, de care rămîne apoi indisolubil legat. Acest început de eră nouă este în general fixat în anul 1808, cînd apare primul volum din „New System of Chemical Phylosophy" în care John Dalton fundamentează experimental teoria atomică a fenomenelor chimice şi asigură astfel atomismului soliditatea şi prestigiul unei concepţii ştiinţifice despre materie.

Primei etape a atomismului i se atribuie uneori un caracter pur *filozofic*, în opoziţie cu etapa a doua, singura considerată *ştiinţifică*.

Introducerea unei diferenţieri principale între cele două etape nu se poate justifica. Într-adevăr, în antichitatea greco-romană şi pînă mai tîrziu după Renaştere, filozofia a păstrat un caracter universal, cuprinzînd

în sfera sa largă toate ştiinţele, atît despre natură cît şi despre societate. În aceste condiţii istorice, vechea teorie a atomilor a intrat sub eticheta cuprinzătoare a filozofiei, ca oricare alte creaţii ştiinţifice ale epocii. Dar aceasta nu justifică negarea radicală a oricăror trăsături ştiinţifice ale sale şi subaprecierea locului ce i se cuvine în istoria dezvoltării teoriei corpusculare a materiei.

În noua etapă — *ştiinţifică* — din care atomismul a parcurs deja peste un secol şi jumătate, pot fi deosebite două perioade principale. Prima perioadă, a reprezentării atomilor ca particule elementare, indivizibile, se întinde pînă la începutul secolului al XX-lea. Este perioada atomului daltonian, asimilabil cu o particulă omogenă, fără structură, fără părţi componente mai simple. În această perioadă, consolidarea atomismului se leagă strîns de marile progrese ale chimiei şi ale teoriei cinetice a stărilor de agregare. Calitatea de corpuscule atribuită iniţial numai atomilor este extinsă la molecule şi ioni compuşi care reprezintă de asemenea unităţi materiale dar mai complexe, constituite din mai mulţi atomi.

A doua perioadă începe odată cu izolarea electronului ca particulă elementară componentă a atomilor şi cu descoperirea radioactivităţii naturale, prin care se releva natura compusă a atomilor. Perioada aceasta *modernă* este dominată de elaborarea structurii atomilor din noile particule elementare care se descoperă: electroni, protoni, neutroni. Atomii se dovedesc a fi constituiţi dintr-un înveliş electronic şi dintr-un nucleu, prevăzut cu sarcina electrică pozitivă, format din protoni şi neutroni.

Paralel cu dezvoltarea şi perfecţionarea teoriilor noi despre structura atomilor, atomismul se extinde şi se îmbogăţeşte. Astfel, este recunoscută natura corpusculară a electricităţii iar Max Planck ajunge la descoperirea epocală că particulele materiale emit şi absorb energie radiantă sub formă de cantităţi discrete — *de cuante* — de energie. Totodată este confirmat caracterul parţial corpuscular al fenomenelor luminoase, întrevăzut de Newton. În fine, urmînd o îndrăzneaţă idee a lui de Broglie, s-a putut dovedi că particulele elementare şi corpusculele posedă, pe lîngă însuşirile corpusculare, proprietăţi ondulatorii caracteristice. Prin acest dublu aspect al însuşirilor corpusculare materiale, de unde şi corpuscule în acelaşi timp, atomismul a devenit mai suplu, mai cuprinzător, oferind astfel largi perspective pentru o cunoaştere tot mai profundă, mai mltilaterală şi mai fecundă a realităţii.

Inspirîndu-se din aceste idei şi descoperiri teoria învelişului electronic a făcut mari progrese oferind o înţelegere a legii periodicităţii descoperită de Mendeleev, a regularităţilor spectrale şi a naturii legăturii chimice.

În ultimele două decenii, progrese mari a făcut cercetarea părţii centrale a atomului, a nucleului atomic. Importantele rezultate teoretice obţinute au rămas în umbră faţă de amploarea aplicaţiilor realizate: fisiunea nucleelor grele, efectuarea reacţiilor termonucleare, degajarea energiei nucleare. Transmutarea elementelor de către om, care la începutul acestui secol părea un eveniment ştiinţific îndepărtat, a făcut loc unei noi sarcini mai complexă, mai grandioasă: obţinerea de noi elemente şi sinteza elementelor din particule elementare. Prima parte din acest program este realizată: 10 elemente trans-urane şi numeroase (peste 600) elemente izotope care nu se găsesc în natură au fost produse în labo-

rator. Sînt speranţe justificate că mari progrese vor fi realizate în curînd şi în aducerea la îndeplinire a ultimei părţi din program.

În expunerea aspectelor din teoria atomilor şi moleculelor, care formează cuprinsul lucrării de faţă, vom urma calea care se desprinde din scurta privire istorică aruncată mai sus asupra dezvoltării atomismului. Vom începe, astfel, cu schiţarea vechii teorii atomice şi a principalelor momente din evoluţia sa; urmează apoi o scurtă prezentare a teoriei clasice a atomilor indivizibili precum şi a unora din rezultatele sale mai importante. Ultima parte cuprinde aspecte din teoria corpusculară modernă a materiei, referindu-se îndeosebi la învelişul electronic al atomilor, la semnificarea şi explicarea legăturii chimice şi la însuşirile moleculelor, la structura şi transmutarea nucleelor atomice. Este partea cea mai dezvoltată din expunere, care formează în fond obiectul primului volum din lucrarea plănuită.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea I

ÎNCEPUTURILE TEORIEI ATOMICE. TEORIA ATOMICĂ CLASICĂ

Capitolul I

ÎNCEPUTURILE TEORIEI ATOMICE ȘI DEZVOLTAREA SA ÎN SECOLUL AL XVIII-LEA

Din cele mai vechi timpuri atenția omului a fost atrasă de două însușiri fundamentale contradictorii ale naturii, accesibile observației chiar fără mijloace tehnice înaintate de cercetare: inepuizabila sa capacitate de transformare, oglindită în infinita *diversitate a fenomenelor* și formelor (corpurilor) materiale de pe o parte și *invariabilitatea legăturilor* de condiționare reciprocă a fenomenelor materiale, pe de altă parte, legături care constituie legi universale neschimbătoare. Legile asigură înlănțuirea fenomenelor și formelor materiale într-o ordine durabilă, persistentă și creează unitate în diversitatea schimbărilor din natură.

A da o explicație științifică însușirilor generale ale materiei însemnează a le căuta fundamentarea în materia însăși și nu în afara ei, a le deduce din modul său propriu de organizare, din structura și acțiunea forțelor sale lăuntrice. Prima încercare de a ajunge la o asemenea înțelegere științifică a materiei și fenomenelor materiale o datorăm unui grup de filozofi—naturaliști greci din Asia Mică: Thales (624 — 545 î. e.n.). Anaximenes (588 — 524 î.e.n.) și Heraclit (ca 535—475 î.e.n.) primii doi din Milet iar ultimul din Efes. Scuturîndu-se de misticismul epocii, ei încearcă să se ridice la înălțimea cerințelor unei concepții științifice despre lume, despre realitate.

C.i trei învățați ionieni admit că deși natura prezintă aspecte numeroase și în sînul său se petrec fenomene din cele mai diverse, ele au o unitate — o legătură într-un tot — deoarece toate decurg dintr-o *substanță* primordială — unică — care stă la baza întregii realități. Ca element primordial, ca fond comun al tuturor lucrurilor Thales consideră apa, Anaximenes aerul, iar Heraclit focul. Substanța fundamentală este presupusă fără sfîrșit și în permanentă mișcare, în necontenită transformare. „*Anaximenes aera ... immensum et infinitum et semper in motu*" [1]. Din transformarea substanței primordiale provine întreaga existență și în ea se preface". Focul se transformă în tot și totul se preface în foc" [2].

Ipoteza unei substanțe fundamentale unice explică ușor unitatea naturii, a materiei, dar îngreuiază înțelegerea proceselor de diversificare a acesteia. Într-adevăr, bogăția formelor (corpurilor) materiale se concepe mai ușor ca rezultat al combinării unităților diferențiate provenite din mai multe substanțe elementare decît ca unități din aceeași substanță: diversitatea fenomenelor și formelor naturale se acordă greu cu premisa existenței unei singure substanțe primordiale, a unui singur element.

Este meritul lui Empedocle din Sicilia (490 — 430 î.e.n.) de a fi rupt cu monismul filozofilor naturaliști ionieni, postulînd 4 substanțe fundamentale ca substrat al existenței: apa, aerul, focul și uscatul. Primele trei fuseseră deja introduse separat de predecesorii săi, la care el a mai adăugat pe cea din urmă. Ele constituie cele „patru elemente" pe care Empedocle le presupune divizibile dar nepieritoare „rădăcini (ριζοματα) ale tuturor lucrurilor". Corpurile materiale iau naștere (φύσις) din amestecul (μῖξις) elementelor, iar pieirea corpurilor (τελευτη) constă din separarea (διαλλαξις) elementelor constituente. Multiplicitatea stărilor materiei și diversitatea corpurilor materiale rezultă din schimbarea rapoartelor de amestecare ale celor 4 elemente: la diferitele rapoarte cantitative de amestecare corespund corpuri deosebite calitativ între ele.

---

[1]) M. T. Cicero, „De natura deorum", I, vers 10.
[2]) Heraclit, Frag. 49.

Empedocle a imaginat şi procesul ipotetic care se petrece la transformarea corpurilor. Particulele unui element se detaşează de grupul de particule ale celorlalte elemente cu care sînt asociate într-un corp, pentru a pătrunde în porii (πόροι) altui corp. Transformările se reduc, astfel, la deplasarea particulelor celor patru elemente. După acelaşi mecanism erau explicate acţiunile la distanţă care se exercită între corpuri, mijlocite însă de particule infinit de mici şi invizibile, numite emanaţiuni (ἀπορρόαι). Aceste acţiuni urmează să se producă cu atît mai uşor cu cît între corpuri există asemănare mai perfectă, *afinitate*, mai mare.

O concepţie asemănătoare despre transformarea corpurilor prin procese de reunire şi desfacere — de îmbinare şi desbinare — a elementelor a susţinut şi Anaxagora (500 — 428 î.e.n.). După el însă substanţele primordiale (σπέρματα) există în număr infinit. Aceste substanţe elementare primare erau considerate ca perfect determinate şi calitativ diferite între ele. Aristotel a numit elementele lui Anaxagora părţi asemănătoare, *homeomerii* (τα ὁμοιομερῆ).

Deşi întemeiate pe un mănunchi restrîns de observaţii şi prea puţin prelucrate critic, uneori naive şi confuze, teoriile primilor filozofi naturalişti greci au meritul de a reprezenta un admirabil efort spre o orientare sănătoasă ştiinţifică a gîndirii şi cercetării. Un succes remarcabil pe acest drum nou au obţinut Leucip (cam la 450 î.e.n.) şi îndeosebi elevul său Democrit (ca 460 — 370 î.e.n.) care au reuşit să dea o formulare mai clară, mai cuprinzătoare noilor concepţii despre natură.

Democrit a trăit în localitatea Abdera din Tracia. Titlul său de glorie îl constituie formularea teoriei atomilor, ale cărei principii fundamentale vor fi reluate în alt cadru, de ştiinţele fizice moderne, cu peste două mii de ani mai tîrziu. După Democrit, materia este formată din corpuscule foarte mici, din unităţi materiale imperceptibile cu ajutorul simţurilor, indestructibile şi indivizibile, numite atomi (ἄτομος) şi din spaţiul vid care desparte atomii unii de alţii. Pe cînd atomii constituie ceea ce are fiinţă şi este plin (τό πλῆρες) în materie, spaţiile interatomice reprezintă nefiinţa, vidul (τό κένον) iar materia rezultă din unitatea, din sinteza acestor categorii contrare.

În spaţiile interatomice goale, atomii se gupează şi se mişcă după legi neschimbătoare şi necesare, conform naturii lor: „Nimic nu se face întîmplător, spune Democrit, ci totul dintr-o cauză şi în mod necesar".

Atomii diferă între ei prin formă, mărime, greutate şi stare de mişcare. Aceste însuşiri, denumite *calităţi primare*, formează esenţa lucrurilor. *Calităţile secundare* — temperatura, culoarea, mirosul, gustul — provin din impresii produse asupra simţurilor.

Diversitatea corpurilor şi a stărilor materiei se datoreşte diversităţii atomilor, modului lor de aeşzare şi mişcare. Atomii fiind eterni şi indestructibili, în procesele de transformare materia şi mişcarea se conservă, neputînd fi nici create nici nimicite: *Unde neque avelli quicquam, neque deminui jam, Concedit natura reservans semina rebus* [1].

Este cu neputinţă să se reconstituie din puţinele fragmente rămase din scrierile lui Democrit şi ale contemporanilor săi sau din scrieri mai recente ale adepţilor şi comentatorilor, firul gîndurilor şi toată argumentarea care l-a condus la teoria atomilor. Totuşi, se poate afirma că opera lui Democrit reprezintă nivelul cel mai înalt la care s-a putut ridica gîndirea ştiinţifică atît în antichitatea greco-romană cît şi în timpurile mai noi dinainte de Renaştere. Orientarea sănătoasă spre aprofundarea şi înţelegerea fenomenelor naturii, inaugurată de primii filozofi naturalişti greci, a fost însă repede abandonată şi înlocuită prin preferinţa pentru gîndirea abstractă şi pentru dispute privitoare la posibilitatea cunoaşterii adevărului. Aceste îndeletniciri s-au dovedit deosebit de favorabile pentru pierderea perspectivei asupra relaţiilor reale dintre cunoaştere şi obiectele exterioare. Răsturnînd ordinea firească a lucrurilor, numeroşi gînditori începînd cu Socrate (407 — 395 î.e.n.) proclamă primatul elementelor cunoaşterii — al conceptelor şi ideilor — care sînt *decretate* elemente şi principii primare ale realităţii, ale naturii, a cărei existenţă şi legitate devin astfel condiţionate de facultatea de cunoaştere. Pornind de la aceste concepţii eronate, s-au pus în circulaţie opinii şi teorii din cele mai absurde despre materie, care au frînat progresul ştiinţelor naturii şi al gîndirii ştiinţifice.

Un exemplu tipic de răsturnare a realităţii ne oferă teoria obscură a lui Platon (428—347 î.e.n.) despre materie. Deoarece, potrivit învăţăturii sale filozofice, numai ideile pot avea existenţă reală (ὄντως ὄν) materia este decretată fără existenţă proprie (μὴ ὄν) şi fără substanţialitate, principiu limitativ şi negaţie a realităţii dată în idee, nefiinţa din idee, în care aceasta nu poate pătrunde fără a-şi pierde unitatea şi a degenera în pluralitate.

De aici şi concluzia că numai „ideile" pot forma obiectul ştiinţei (ἐπιστήμη) pe cînd studiul naturii, căruia Platon i-a consacrat lucrarea sa din timpul bătrîneţii: „Timaois" nu poate pretinde să se ridice la cunoaşterea adevărului ci doar a unor mituri amăgitoare (εικότες μῦθοι).

---

[1]) T. Lucretius Carus, „De rerum natura", Cartea I, vers 606—607.

Întortochiată și falsă este și concepția lui Aristotel (384 — 322 î.e.n.) despre materie. Încercînd să concilieze teoriile materialiste ale filozofilor naturaliști greci cu tezele idealiste ale lui Platon, el admite existența materiei dar ca simplă realitate potențială. Ea devine existență desăvîrșită numai prin forma care i se imprimă sau pe care o afectează, care constituie esența materiei. Dar prin ea însăși și independent de formă, materia nu există (τό οὐλικὸκ οὐδεποτε καφάντο λεκτεόν) și nu poate fi cunoscută (ἄ γνωστος κατᾶὔην). Aceste sumare informații privitoare la două din cele mai vechi teorii idealiste despre materie, care s-au bucurat de un mare și durabil prestigiu, dezvelesc deajuns caracterul lor neștiințific, fantezist și absurd.

Învățătura lui Democrit despre atomi a fost reluată și completată de Epicur (341 — 270 î.e.n.). Contribuția sa originală se referă la modul de mișcare al atomilor. După teoria lui Democrit, atomii, în virtutea greutății lor naturale, trebuia să se miște veșnic în aceeași direcție și cu aceeași viteză. Epicur își imaginează că, în aceste condiții, ei ar coborî în abis, ca picăturile unei ploi eterne, urmărindu-se fără a se putea întîlni și uni ca să formeze universul. Pentru a explica formarea lumilor Epicur presupune că atomii au putința proprie de a schimba, fie oricît de puțin, direcția naturală a mișcării lor, la momente și poziții nedeterminate, pentru ca traiectoriile lor de mișcare să nu rămînă paralele între ele. Această abatere de la traiectoria rectilinie (clinamen) este inaccesibilă simțurilor, dar necesară și suficientă pentru ca lumea să ia naștere. Universul odată constituit prin reunirea atomilor, se supune la legi necesare și invariabile.

Teoria atomică a lui Leucip și Democrit și-a cucerit un loc de seamă și în gîndirea romană. Poetul latin Lucretius Carus (95—52 î.e.n.) expune învățătura atomiștilor greci într-un cald poem în versuri : De rerum natura [1]). Admirația sa se îndreaptă mai ales spre Epicur, a cărui operă filozofică i-a putut parveni mai ușor. Ceea ce dă valoare nu numai poetică dar și filozofico-științifică creației lui Lucretius este adînca sa încredere în valabilitatea atomismului, entuziasmul, cu care încearcă să dea viață și strălucire teoriei atomilor.

Opera lui Lucretius încheie o epocă glorioasă a atomismului. Începînd cu era noastră, concepția atomică despre materie este pentru multe secole scoasă din circulație. În evul mediu sînt reluate și răspîndite ideile lui Platon și mai ales ale lui Aristotel privitoare la materie. În tot acest timp se menționează o singură scînteiere a atomismului : în 1348, la Paris, Nicolas d'Antrecour era condamnat fiindcă a susținut că „în fenomenele naturii, nu există altceva decît mișcarea atomilor care se unesc sau se despart". Geniala viziune a lui Democrit a rămas astfel o creație izolată, fără legătură cu cerințele vremii, fără putință de a-și dezvolta și consolida baza științifică.

Dar cu toate că timp îndelungat atomismul n-a putut exercita o influență dominantă asupra gîndirii omenești, el a jucat totuși un rol pozitiv la promovarea unui spirit mai științific în cercetarea naturii. Pe drept, dintre toți filozofii din antichitate, Bacon (1561 — 1626) pune la loc de frunte pe Democrit, a cărui învățătură „are o soliditate cu mult mai mare și a pătruns mai adînc în natură decît filozofia lui Platon și Aristotel" [2]).

Începînd din secolul al XVI-lea odată cu Renașterea, studiul naturii cunoaște un nou avînt. Descoperiri epocale se succed cu repeziciune. Ele sînt legate de nume ilustre : Copernic (1473—1543), Galileu (1564 — 1641), Kepler (1571 — 1630), Descartes (1596 — 1650). Metoda experimentală de cercetare și aplicare a matematicilor la rezolvarea problemelor naturii își dovedeau superioritatea față de simpla degajare și analiză a conceptelor, considerate de Platon și Aristotel ca principal obiect al științelor. Noua metodologie a cercetării și gîndirii științifice își găsește formularea în operele lui Bacon și Descartes.

În aceste condiții de redeșteptare și reafirmare a spiritului științific, filozoful francez Gassendi (1592 — 1655) reactualizează teoria atomică a materiei. În lucrarea sa „Exercitationes paradoxicae contra Aristotelem" (1624 — 1645) el se ridică împotriva lui Aristotel și militează pentru teoria lui Democrit, în forma transmisă de Epicur. În scrierile apărute ulterior se află și expunerea propriei sale teorii atomice, care nu diferă în fond de concepția inițială a lui Democrit.

De la Gassendi, teoria structurii corpusculare a materiei a trecut la Boyle și la Newton [3]). În cadrul studiului interacției dintre materie și energie, Newton s-a ridicat pînă la concepția posibilității transformării formelor materiale în mișcare, anticipînd astfel unele rezultate ale fizicii moderne [4]).

---

[1]) T. Lucretius Carus, „Poemul naturii", traducere din l. latină de T. Naum, București, 1965.
[2]) F. Bacon, „De dignitate et augmentis scientiarum", III, 4.
[3]) J. R. Partington, „An. Advanced Treatise on Physical Chemistry", vol. I, London, 1949, p. 786.
[4]) P. S. Kudriavțev, „Istoria fizicii", (în l. rusă) Moscova, 1940, p. 236.

O pagină glorioasă în dezvoltarea teoriei corpusculare a materiei ne-a lăsat marele învățat rus Mihail Vasilievici Lomonosov (1711 — 1765). În opera „Despre particulele fizice insensibile", Lomonosov și-a expus teoria sa despre structura materiei [1]). Analizînd cu mult discernămînt datele științifice din vremea sa, conchide că materia este constituită din unități materiale foarte mici, pe care nu le putem percepe direct cu simțurile, din care cauză le numește particule fizice „insensibile", adică inaccesibile simțurilor. Particulele insensibile sînt subîmpărțite de Lomonosov în particule simple, pe care le numește *elemente* și particule compuse pe care le numește *corpusculi*. Elementele și corpusculii lui Lomonosov reprezintă ceea ce — aproape un secol mai tîrziu — chimiștii vor denumi atomi și molecule.

Aceste geniale anticipații științifice ale lui Lomonosov nu au putut fi puse în valoare de cercetarea timpului său pentru a deschide o eră nouă în dezvoltarea atomismului. Numai începînd cu sec. al XIX-lea, în urma lucrărilor lui Dalton, teoria atomică a materiei poate păși în această etapă nouă.

BIBLIOGRAFIE

Principalele lucrări consultate la întocmirea capitolului I

AKADEMIA NAUK S.S.S.R., „Istoria Filosofii", Moscova, 1957, vol. I.
EUCKEN A., „Lehrbuch der chemischen Physik", Leipzig, 1949, vol. I.
JANET P. et SEAILLES L., „Histoire de la philosophie", Paris.
JELLINEK K., „Lehrbuch der physikalischen Chemie", Stuttgart, 1928, vol. I.
PARTINGTON J., „An Advanced Treatise on Physical Chemistry", London, 1949, vol. I.
TAYLOR H. and GLASSTONE S., „A Treatise on Physical Chemistry", New York, 1947, vol. I.
VORLÄNDER K., „Geschichte der Philosophie", Leipzig, 1919, vol. I.

[1]) M. V. LOMONOSOV, „Lucrări științifice alese", București, 1951, traducere din l. rusă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul II

TEORIA ATOMICĂ CLASICĂ

1. BAZELE TEORIEI ATOMICE CLASICE

Primele indicații experimentale despre structura atomică a materiei au fost găsite în legile combinării chimice, deduse din principalele descoperiri realizate în domeniul chimiei pînă la începutul secolului al XIX-lea. Dată fiind însemnătatea fundamentală a acestor legi, vom începe capitolul al doilea al lucrării prin scurta lor recapitulare.

Legea conservării materiei. *Masa corpurilor care intră în reacția chimică este egală cu masa corpurilor care se produc în urma reacției. Materia nu se pierde, nu se creează ci numai se transformă.* Descoperită de Lomonosov [1]) în prima jumătate a secolului al XVIII-lea, legea conservării materiei a fost regăsită de Lavoisier în 1774 prin măsurători experimentale directe. Verificările ulterioare efectuate de Landolt [2]) au confirmat exactitatea legii.

Enunțul dat mai sus legii conservării materiei își pierde valabilitatea în procesele care se petrec cu mare absorbție sau degajare de energie cum sînt reacțiile nucleare la care se pun în joc energii de 10 000—1 000 000 de ori mai mari decît la reacțiile chimice normale. Faptul este datorit interdependenței care, potrivit teoriei relativității, există între materie și energie, între masa și energia unui corp sau sistem de corpuri.

Pentru deducerea relației de interdependență dintre masă și energie să considerăm un fenomen elementar de mișcare, în care o forță F deplasează pe distanța $\mathrm{d}s$ o particulă materială, de masă m a cărei viteză este v. Pentru variația elementară corespunzătoare a energiei particulei $\mathrm{d}E$ putem scrie consecutiv :

$$\mathrm{d}E = F\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}(mv)}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}s = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}\,\mathrm{d}(mv) = v\mathrm{d}(mv) = v^2\mathrm{d}m + mv\,\mathrm{d}v.$$

---

[1]) M. V. Lomonosov, „Lucrări științifice alese", București, 1951, traducere din l. rusă.
[2]) H. Landolt, *Z. Phys. Chem.* **12**, 1 (1893); **55**, 589 (1906), **64**, 581(1908).

Dar, conform teoriei relativității, masa m variază cu viteza v, după cunoscuta relație a lui Lorentz :

$$m = \frac{m_0}{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \qquad \text{(II, 1—1)}$$

în care m_0 reprezintă masa de repaus a particulei iar c viteza de propagare a luminii în vid. Diferențiind (II, 1—1), se obține :

$$v^2 \, \mathrm{d}m + mv \, \mathrm{d}v = c^2 \, \mathrm{d}m.$$

Comparînd aceste rezultate cu prima egalitate, se obține relația :

$$\mathrm{d}E = c^2 \mathrm{d}m,$$

iar pentru o transformare finită, însoțită de cantitatea finită de energie ΔE :

$$\Delta E = c^2 \, \Delta m. \qquad \text{(II, 1—2)}$$

Valabilitatea acestei formule nu este limitată numai la domeniul mecanicii, din ale cărei legi am dedus-o, *ci poate fi extinsă la procese fizice și chimice care se petrec cu absorbția sau degajarea altor forme de energie*[1]. Deci, masa unui sistem în care se petrece o reacție chimică scade sau crește după cum reacția este exo- sau endotermică : diminuarea sau augumentarea de masă a sistemului se poate evalua cu ajutorul relației (II, 1—2). Evident că masa sistemelor înconjurătoare care absorb energia degajată sau cedează energia absorbită în reacția considerată încearcă o variație corespunzătoare de masă. De aceea, pentru a păstra legii conservării materiei enunțul de mai sus, trebuie incluse în sistemul de corpuri în care au loc reacții chimice și corpurile sau sistemele exterioare care iau parte la schimbul de energie.

Pentru reacțiile chimice normale, cantitatea stoechiometrică de energie ΔE nu trece de cîteva sute de kilocalorii. La aceasta corespunde după ecuația (II, 1—2) o variație de masă cam de 10^{-8} g, cu mult sub limita posibilităților de apreciere cu ajutorul balanțelor analitice uzuale. Deci, pentru reacțiile chimice normale, enunțul curent al legii conservării materiei poate fi considerat ca practic exact.

Generalizînd ecuația (II, 1—2), putem scrie :

$$E = c^2 \, m, \qquad \text{(II, 1—3)}$$

unde E reprezintă *valoarea absolută a energiei* unui corp de masă m. Formulele (II, 1—2) și (II, 1—3) își găsesc o largă aplicație în studiul reacțiilor nucleare și al mișcărilor particulelor elementare.

---

[1]) Vezi spre exemplu : A. Eucken, „Lehrbuch der chemischen Physik", I, Leipzig, 1949, p. 88.

Legea proporţiilor definite, stabilită de Proust (1799), se poate enunţa astfel : *pentru a forma unul şi acelaşi compus chimic, elementele care-l compun se combină totdeauna în proporţie ponderală determinată şi invariabilă.* Spre exemplu, pentru a forma apa, hidrogenul se combină cu oxigenul în proporţie de 1/8.

Legea proporţiilor multiple a fost dedusă experimental de Dalton şi enunţată în felul următor : *dacă din combinarea a două elemente pot rezulta mai mulţi compuşi chimici, atunci cantităţile dintr-un element care se combină cu aceeaşi cantitate din celălalt element stau în rapoarte raţionale şi simple.* Un exemplu instructiv pentru ilustrarea legii ni-l oferă formarea oxizilor azotului, în care rapoartele ponderale dintre azot şi oxigen au respectiv valorile :

N_2O	NO	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
28 : 16	14 : 16	28 : 48	28 : 64	28 : 80

Rapoartele dintre cantităţile de oxigen care saturează aceeaşi cantitate de azot (28 unităţi ponderale) sînt succesiv egale cu : 1 :2 : 3 : 4 : 5 şi sînt reprezentabile prin numerele întregi de la începutul şirului numeric.

Legea proporţiilor reciproce a fost stabilită pe baza determinărilor experimentale ale lui Richter (1792—1794). Este susceptibilă de următorul enunţ : *dacă mai multe elemente se combină cu al treilea în proporţii anumite, ele se combină între ele în aceleaşi proporţii sau în multiplii acestor proporţii.*

Spre exemplu, elementele care dau cu calciu compuşii :

CaH_2 $CaCl_2$ CaO CaS

se combină şi între ele în aceleaşi proporţii (HCl, H_2O, H_2S, SCl_2) sau în multiplii acestor proporţii (SCl_4, SO_2, SO_3).

Pentru explicarea legilor combinării chimice, Dalton, reluînd învăţătura lui Leucip şi Democrit, a elaborat teoria atomică clasică a materiei.

Sînt cercetători al istoriei chimiei care pretind că la formularea teoriei atomice, Dalton nu s-a bazat pe legile combinării chimice ci, din contră, a ajuns la legea proporţiilor multiple călăuzindu-se de teoria atomilor ca de o ipoteză de cercetare[1]). Se afirmă, de asemenea, că el şi-a însuşit iniţial teoria atomilor în forma dată de Newton, datorită mai ales prestigiului său ştiinţific. Aceste amănunte istorice nu schimbă însă legătura logică dintre teoria atomică şi baza sa experimentală reprezentată prin legile combinării chimice[2]),

Teoria lui Dalton postulează existenţa atomilor, corpuscule materiale indivizibile şi indestructibile, din care sînt formate elementele (substanţe chimice simple). Identici între ei pentru acelaşi element, atomii diferă de la un element la altul prin masă, volum şi însuşiri chimice, la baza cărora stă capacitatea de combinare, numită valenţă şi afinitatea chimică. Forma atomilor este nedeterminată, tuturor putîndu-li-se iniţial atribui, pentru simplificare, forma sferică.

---

[1]) H. Debus, Z. *phys. Chem.*, **20**, 359 (1896) ; **24**, 352 (1897).
[2]) I. G. Murgulescu, *Studii şi cercetări de chimie*, **14**, 587 (1966).

Atomii diferitelor elemente se reprezintă prin *simboluri chimice*: H(hidrogen), N(azot), Al(aluminiu), Sb. (stibiu) etc. Simbolurile sînt semne convenționale formate din litera inițială a numelui latin al elementului, singură sau urmată încă de o literă din cuprinsul numelui.

Din reunirea atomilor elementelor iau naștere unități materiale superioare, — corpuscule — formate din mai mulți atomi, numite *molecule*, care constituie corpurile compuse. Moleculele se reprezintă prin *formule chimice*: NaCl, NH_3, Al_2O_3 etc. Ele indică natura și numărul atomilor constituenți ai moleculei, și rezultă din juxtapunerea simbolurilor chimice ale acestora.

Reacțiile chimice constau din combinarea atomilor elementelor (reacții de adiție), din desfacerea moleculelor în atomi sau molecule mai simple (reacții de descompunere și disociere) și din noi grupări ale atomilor proveniți de la mai multe molecule (reacții de juxtapunere și de dublu schimb). Din cauză că atomii sînt indestructibili și invariabili, reacțiile chimice trebuie să se petreacă fără pierderea și fără crearea de materie. Legea lui Lomonosov-Lavoisier apare astfel ca urmare a structurii atomico-moleculare a materiei. Indivizibilitatea atomilor dă posibilitatea să reprezentăm reacțiile chimice prin ecuații, scriind în partea stîngă a egalității simbolurile și formulele atomilor și moleculelor care iau parte la reacție iar în dreapta, ale celor ce rezultă din reacție. Exemplu:

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2$$

Ecuațiile astfel obținute se numesc *ecuații chimice*.

Combinările chimice dintre elemente au loc între atomi în raport cu capacitățile lor de combinare: 1 atom dintr-un element cu 1 atom din alt element, 1 atom dintr-un element cu doi atomi din al doilea element etc. Dar la formarea fiecărui compus cantitățile elementelor care intră în combinare trebuie să fie proporționale cu greutățile atomilor constituenți și cum acestea sînt neschimbătoare, proporțiile ponderale de combinare a elementelor pentru a forma compuși chimici trebuie să fie invariabile.

Dacă două elemente formează mai multe combinații, atunci un atom din primul element se poate combina cu 1, 2, 3... atomi din al doilea sau 2 atomi din primul, cu 3, 4 5... atomi din celălalt etc. Prin urmare. greutățile din acest din urmă element, care saturează aceeași cantitate din primul trebuie să stea în rapoartele 1: 1; 2: 1; 3 :1, ... 3 : 2; 4 : 2; 5 : 2... adică în rapoarte raționale și simple.

Din considerațiile precedente reiese că legile combinării chimice oglindesc structura atomică a elementelor iar semnificarea acestor legi poate fi perfect înțeleasă cu ajutorul teoriei atomice. Noi confirmări și completări ale teoriei lui Dalton au venit fără întîrziere, printre care sînt de menționat în primul rînd: legea combinării gazelor și legea lui Avogadro.

Legea combinării gazelor, stabilită experimental de Gay-Lussac (1808), se mai numește și legea volumelor: *volumele gazelor care iau parte la o reacție chimică, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune, stau în rapoarte raționale și simple.* Spre exemplu, două volume de hidrogen se combină cu un volum de oxigen și rezultă două volume

de apă în stare gazoasă (vapori de apă). Volumele gazelor care participă la această reacție stau în rapoartele 2 :1 :2, în concordanță cu legea lui Gay-Lussac.

Legea lui Avogadro [1]) exprimă legătura fundamentală dintre structura corpusculară, atomico-moleculară a materiei, și însușirile gazelor perfecte : *în aceleași condiții de temperatură și presiune, volume egale de gaze sau vapori conțin același număr de molecule.*

Legea lui Avogadro s-a dovedit deosebit de fructuoasă pentru propășirea științelor fizico-chimice moderne. Aici vom menționa numai contribuția pe care a adus-o la completarea teoriei lui Dalton, prin precizarea noțiunilor de atom și moleculă. În acest scop, să reluăm formarea apei din combinarea celor două gaze : hidrogen și oxigen. Pentru a pune de acord existența atomilor indivizibili cu legea lui Avogadro este suficient să admitem că fiecare din cele două gaze sînt constituite din molecule biatomice, formate din atomi identici (H_2, O_2). În caz contrar, presupunîndu-le formate din atomi, nu pot fi îndeplinite exigențele legii lui Gay-Lussac decît acceptînd divizibilitatea atomilor de oxigen, care ar contrazice premisele teoriei atomice. Acest exemplu împreună cu numeroase alte date experimentale (formarea acidului clorhidric din hidrogen și clor, a amoniacului din azot și hidrogen și altele) au dus la concluzia că elementele hidrogen, oxigen, clor, azot, ...nu sînt formate din atomi singulari ci din molecule biatomice (H_2, O_2, Cl_2, N_2...). Prin urmare *nu numai corpurile compuse constau din molecule ci și unele elemente.*

Legea lui Avogadro conduce astfel la stabilirea distincției esențiale dintre atomi și molecule : Moleculele reprezintă cele mai mici unități materiale capabile de existență independentă, care mai întrunesc principalele însușiri ale corpurilor pe care le constituie. Atomii sînt cele mai mici corpuscule materiale capabile să intre în reacții chimice.

Gazele rare (He, Ne, A,...), descoperite ulterior, precum și vaporii metalici constau din atomi care pot fi priviți ca molecule monoatomice. În asemenea cazuri, atomii devin identici cu moleculele care constituie elementele.

Definiția dată mai înainte moleculei este mai cu seamă valabilă pentru starea gazoasă a materiei. Odată cu trecerea la starea lichidă și solidă sau la sistemele numite macromoleculare această definiție trebuie fundamental revizuită. Completările necesare în acest scop vor fi aduse la locul potrivit. Precizări importante urmează de asemenea să fie făcute mai tîrziu în legătură cu definiția dată mai sus atomilor.

În urma completărilor aduse cu ajutorul legii lui Avogadro, teoria lui Dalton a putut deveni un îndrumar eficace în cercetarea sistematică a fenomenelor chimice și un punct de plecare stabil pentru dezvoltarea unei teorii corpusculare a materiei. Pentru aceasta era necesar, în primul rînd, să se cunoască greutățile (masele) atomilor, valența și afinitatea lor, fiindcă potrivit premiselor teoriei, primele două caracteristici determină rapoartele de combinare a elementelor iar a treia condiționează producerea însăși a reacțiilor. Vom menționa pe scurt unele rezultate obținute în perioada de consolidare a teoriei atomice clasice.

---

[1]) A. Avogadro, *Journ. de Phys.*, 73, 58 (1811); „Opere scelte di Amedeo Avogadro", Torino, 1911.

2. GREUTĂȚI ATOMICE ȘI MOLECULARE

Determinarea adevăratei greutăți a atomilor, inaccesibili observației directe din cauza dimensiunilor lor minuscule, era o sarcină grea pentru mijloacele științifice și tehnice ale epocii lui Dalton. Pentru rezolvarea problemelor scadente s-au dovedit suficiente greutățile relative ale atomilor, luate în raport cu greutatea atomului unui element, aleasă ca unitate de măsură. Au fost astfel introduse așa-numitele *greutăți atomice* ale elementelor *prin care se înțeleg numerele care arată de cîte ori atomii diferitelor elemente sînt respectiv mai grei decît atomul etalon, a cărui greutate este aleasă convențional egală cu unitatea.*

La început a fost aleasă ca unitate de măsură greutatea atomului de hidrogen, fiind cel mai ușor dintre atomi. Ulterior [1] s-a dovedit mai avantajos ca greutățile atomice să fie raportate la atomul de oxigen, căruia i se atribuie convențional o greutate atomică egală cu 16,00. În acest sistem, greutatea atomică a hidrogenului devine egală cu 1,0080.

În același fel se pot defini *greutățile moleculare*, utilizate curent în numeroase probleme de chimie: *greutatea moleculară este numărul care arată de cîte ori molecula este mai grea decît atomul a cărui greutate este luată ca unitate.* Masa fiind o însușire strict aditivă a materiei, greutățile moleculare pot fi obținute prin simpla însumare a greutăților atomice ale atomilor ce compun molecula.

Legea lui Avogadro permite ca, la gaze și vapori, greutățile moleculare să poată fi determinate și experimental, prin măsurători de densități. Într-adevăr, din enunțul acestei legi se poate ușor deduce că, în aceleași condiții de temperatură și presiune, greutățile moleculare ale gazelor și vaporilor sînt proporționale cu densitățile acestora. Însemnînd cu M greutatea moleculară și cu d densitatea, putem scrie:

$$M = k.d,$$

k fiind o constantă de proporționalitate, a cărei valoare depinde după cum densitatea gazului este luată în raport cu aerul sau ca masă specifică. Pentru determinarea constantei se consideră un al doilea gaz a cărui greutate moleculară M_1 și densitate d_1 sînt cunoscute, pentru care putem de asemenea scrie:

$$M_1 = k\, d_1.$$

Din cele două egalități rezultă:

$$M = \frac{M_1}{d_1} d\,.$$

Raportîndu-se la oxigen, a cărui greutate moleculară este 32,00 iar densitatea în raport cu aerul este egală cu 1,103, obținem relația:

$$M = 28{,}9\ d, \qquad \text{(II,2—1)}$$

[1] W. Oswaldt, *Z. anorg. Chem.*, **27**, 127 (1901).

valabilă cînd densitatea gazului a cărui greutate moleculară se caută este evaluată în raport cu aerul. Masa specifică a oxigenului la 0°C și la presiunea atmosferică fiind egală cu 0,001428 g/cm^3, rezultă :

$$M = 22\,410\,\rho, \qquad \text{(II, 2—2)}$$

unde ρ este acum masa specifică a gazului considerat, în condiții normale (0°C și 1 atm). Formulele (II, 2—1) și (II, 2—2) permit calcularea greutăților moleculare ale substanțelor gazoase sau aduse sub formă de vapori, din densitățile corespunzătoare.

Să se observe că pe cînd relația (II, 2—1) este independentă de temperatură și presiune, la aplicarea relației (II, 2—2) trebuie aduse corecții dacă condițiile experimentale nu sînt cele normale.

Pentru determinarea greutăților moleculare ale substanțelor care pot fi aduse fără descompunere în stare de vapori, au fost elaborate și perfecționate mai multe metode : metoda lui Dumas [1], a lui Hoffmann [2], a lui Victor Meyer [3]. Descrierea lor amănunțită ca și detaliile de manipulare se găsesc în manualele practice de fizică și chimie-fizică. O metodă de mare exactitate pentru măsurarea densităților la gaze în vederea determinărilor de pondere moleculară a fost descrisă de Whytlaw-Gray [4]. Precizia metodei se poate ridica pînă la 1 : 1 000 000.

Determinarea greutăților atomice și moleculare a adus o contribuție hotărîtoare la consolidarea teoriei corpusculare a materiei, constituind în secolul al XIX-lea o problemă de primul ordin a cercetării chimice. Primele lucrări sistematice în vederea stabilirii greutăților atomice ale elementelor au fost începute de Berzelius în prima jumătate a secolului trecut. Ele au fost continuate de Stas [5], Richards [6], Hönigschmidt [7] și alții. Măsurătorile de densități au putut deveni o metodă apreciată pentru determinarea ponderilor moleculare ale gazelor și vaporilor numai după ce Cannizzaro (1858) a arătat, pe baza unui bogat material experimental, valabilitatea riguroasă a legii lui Avogadro și a explicat unele anomalii de densitate ca efect al disocierii termice. Alte metode pentru determinări de greutăți moleculare, bazate pe însușirile soluțiilor și elaborate de Raoult (1886), Beckmann (1888) și alții vor fi prezentate în cadrul studiului cinetic și termodinamic al soluțiilor.

Cunoașterea greutăților atomice permite să se calculeze masa de substanțe elementare sau compuși chimici care conțin același număr de corpuscule—atomi sau molecule. Este ușor de văzut, din definiția greutăților atomice și moleculare, că aceste mase sînt respectiv proporționale cu greutățile atomice și moleculare. Pentru scopuri practice se definesc mase chiar egale numeric cu aceste greutăți. *Cantitatea dintr-un element egală cu greutatea sa atomică, exprimată în grame, se numește atom-gram* ;

---

[1]) J. Dumas, *Ann. Chim.*, **33**, 337 (1826); *Ann. Phys.*, **9**, 293 (1827).
[2]) A. W. Hoffmann, *Ber.*, **1**, 198 (1868).
[3]) V. Meyer, *Ber.*, **11**, 1867, 2253 (1878).
[4]) Whytlaw-Gray și colab., *Proc. Roy. Soc.*, **84** A, 536 (1910); *J. Chem. Soc.*, **1933**, 846
[5]) J. S. Stas, „Opere complete", Bruxelles, 1894.
[6]) T. W. Richards, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1201 (1911).
[7]) O. Hönigschmidt, *Z. Electrochem.*, **20**, 319, 452 și următ. (1914).

cantitatea, în grame, dintr-un compus, egală cu greutatea sa moleculară se numește moleculă-gram. În loc de atom-gram și de moleculă-gram se utilizează curent denumirea unică de *mol-gram* sau *mol.* Firește că exprimînd greutățile atomice și moleculare în kg, tone, ... putem defini mol-kilogramul, mol-tona etc...

În urma acestor precizări, simbolurile și formulele chimice pot reprezenta nu numai atomi și molecule ci și *cantități molare* (egale fiecare cu un atom-gram sau o moleculă-gram). Prin aceasta ecuațiile chimice capătă și o semnificare macrofizică: ele determină cantitățile molare în care au loc reacțiile chimice, cantități aplicate de preferință la executarea lor practică.

Numărul atomilor sau moleculelor dintr-un mol-gram se notează cu N și se numește *numărul lui Avogadro.* Determinat prin diferite metode, din care unele vor fi menționate mai tîrziu și în această lucrare, numărul lui Avogadro, frecvent utilizat în problemele de chimie-fizică, a fost găsit egal cu $6{,}02.10^{23}$. Această cifră ilustrează numărul imens de atomi și molecule care intră în compunerea materiei.

Volumul ocupat de un mol-gram se numește volum molecular (volum atomic, pentru elemente) și se află împărțind greutatea moleculară (atomică) prin densitate. În stare lichidă și solidă volumul molecular se deosebește de la o substanță la alta. În stare gazoasă, la o rarefiere avansată și în aceleași condiții de temperatură și presiune toate substanțele au același volum molecular. Pentru condiții normale (0°C și 1 atm), valoarea sa poate fi dedusă imediat cu ajutorul formulei (II, 2—1) făcînd raportul dintre greutatea moleculară M și masa specifică ρ; se obține astfel un volum de 22.410 cm^3. Și această constantă își găsește o largă utilizare în problemele de chimie-fizică.

Cunoscînd numărul atomilor sau moleculelor dintr-un mol, se pot calcula masele reale ale atomilor și moleculelor. Pentru masele atomilor se găsesc valori cuprinse între $1{,}67.10^{-24}$ g (atomul de hidrogen) și $3{,}98.10^{-22}$g (atomul de uraniu). Determinarea experimentală directă a greutăților reale ale atomilor și moleculelor a fost efectuată pentru prima dată de J. J. Thomson (1911) după metoda parabolelor, care va fi descrisă într-un capitol apropiat.

Admițînd că în starea lichidă și solidă spațiile intermoleculare sînt neglijabile, putem evalua aproximativ volumul unui atom sau al unei molecule împărțind volumul atomic sau molecular, definite mai sus, prin numărul lui Avogadro. De aici, presupunînd că corpusculele sînt sferice, se deduce raza atomică sau moleculară corespunzătoare. Spre exemplu, din volumul molecular al apei, care la temperatura camerei are 18 cm^3, rezultă că raza moleculelor de apă este de $1{,}9.10^{-8}$ cm, adică în jurul a 2 Angstromi (1 Angstrom $= 10^{-8}$ cm; se notează cu Å). Prin această metodă aproximativă nu se poate obține decît ordinul de mărime al razelor sau diametrelor moleculare și atomice. La metode mai exacte de calcul conduc teoriile cinetice ale materiei, care vor fi expuse în volumul al doilea al acestei lucrări. Razele moleculare deduse și prin aceste metode se mențin obișnuit în jurul a citorva Angstromi.

Odată cu introducerea greutăților atomice și moleculare în cercetările de chimie și a mărimii derivate numită „mol", a putut fi așezată pe baze raționale *stoechiometria*, ramură a chimiei care cuprinde regulile

de calcul al cantităților care se saturează în reacțiile chimice precum și al compoziției chimice a corpurilor. Noile noțiuni înlocuiesc avantajos numerele proporționale și echivalenții-gram, noțiuni preatomistice fără semnificare teoretică, care își datoresc menținerea în uz numai puterii tradiției.

3. VALENȚA ELEMENTELOR

Prin *valența unui atom se înțelege capacitatea sa de combinare în raport cu atomul de hidrogen, considerat monovalent.* Valența reprezintă deci numărul care arată cîți atomi de hidrogen saturează atomul unui element. Un atom este mono, -bi, tri-, -tetra-.. valent, după cum numărul atomilor de hidrogen cu care se poate combina este egal cu 1, 2, 3, 4,.. De notat, că, fără a produce confuzie, valența este atribuită uneori elementelor și nu atomilor lor constituenți. Astfel se spune că elementele alcaline sînt monovalente, metalele alcalino-pămîntoase sînt bivalente, aluminiul este trivalent, siliciul este tetravalent etc., în loc de atomii corespunzători.

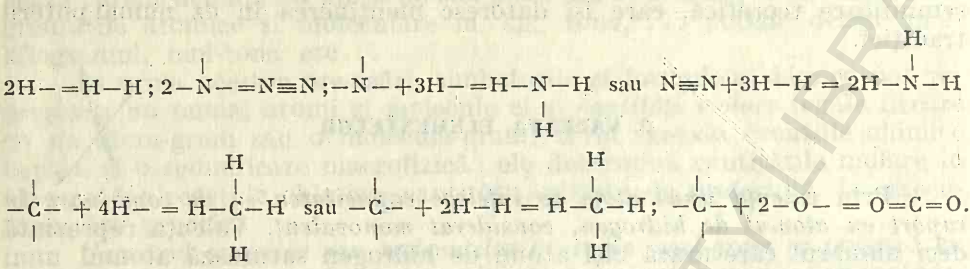
Cînd valența unui element nu poate fi determinată direct din combinarea sa cu hidrogenul, atunci i se stabilește capacitatea sa de combinare în raport cu alt element, de valență cunoscută, din care i se recalculează apoi și valența față de hidrogen. Spre exemplu, dacă n atomi dintr-un element se combină cu m atomi de valență p, atunci valența sa este mp/n.

Experiența a dovedit că valența elementelor nu este neschimbătoare ci variază cu condițiile în care are loc reacția chimică iar uneori cu natura partenerului de reacție. Limitele între care variază sînt totuși apropiate, fiecărui element revenindu-i un grup restrîns de valențe; fierul este bi- și trivalent, sulful este bi-, tetra- și hexavalent, cromul este mono-, bi-, tri- și hexavalent etc.

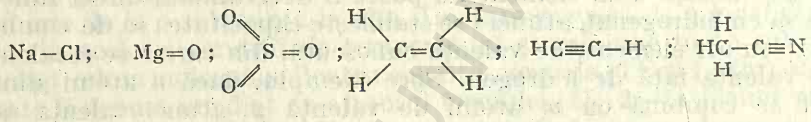
În procesul de combinare a atomilor are loc saturarea reciprocă a valențelor, unitate cu unitate. Astfel, atomul tetravalent de carbon se combină cu 4 atomi monovalenți de hidrogen, pentru a forma CH_4 și numai cu doi atomi bivalenți de sulf, cînd rezultă CS_2. Atomi trivalenți de aluminiu formează cu atomii monovalenți de clor $AlCl_3$, iar cu atomii bivalenți de oxigen, sesquioxidul de aluminiu Al_2O_3.

Pentru a pune mai concret în evidență saturarea valențelor în procesele chimice de acest fel, s-a introdus în chimie, odată cu teoria atomică, următoarea reprezentare schematică a valenței și legăturii chimice, care continuă să fie utilizată și astăzi pe scară largă. Din simbolul elementului se duc scurte *liniuțe de valență*, prin care sînt figurate în modul cel mai simplu *forțele chimice*: numărul liniuțelor este egal cu însăși valența atomului. Exemple: $H-$; $-O-$ sau $O=$; $-\overset{|}{N}-$ sau $-N=$; $-\overset{|}{C}-$ sau $=C=$ etc. În urma acestei reprezentări forțele chimice apar ca *forțe de valență.*

În combinarea atomilor, saturarea reciprocă a valenţelor se produce prin suprapunerea, prin acoperirea, unitate cu unitate, a liniuţelor de valenţă, aşa cum reiese din următoarele exemple:



Totodată se vede din aceste exemple că forţele iniţiale de valenţă leagă atomii în moleculele formate devenind astfel *forţe de legătură* iar liniuţele comune reprezintă acum *legăturile chimice* sau *legăturile de valenţă* dintre atomi. După valenţele atomilor din moleculă, între ei se pot forma legături simple, duble legături, triple legături, ceea ce este ilustrat prin exemplele:



Consideraţiile precedente sînt aplicabile nemijlocit combinaţiilor care pot lua naştere prin reunirea directă a atomilor, numite combinaţii de *ordinul întîi*, cum sînt: KCl, $PtCl_4$, $CoCl_3$, NH_3, MgO, CO_2, CH_4, C_2H_5OH etc. Spre sfîrşitul secolului trecut au fost însă identificate şi descrise numeroase combinaţii de *ordin superior*, obţinute din precedentele prin reacţii de adiţie şi de interpunere:

$$PtCl_4 + 2KCl = PtCl_6K_2;\quad Fe(CN)_2 + 4KCN = Fe(CN)_6K_4;$$

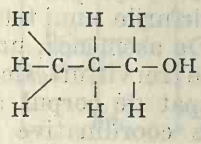
$$CoCl_3 + 4NH_3 = Co(NH_3)_4Cl_2Cl;\quad CoCl_3 + 6NH_3 = Co(NH_3)_6Cl_3;$$

$$CuCl_2 + 4NH_3 = Cu(NH_3)_4Cl_2;\quad Co(NO_3)_3 + 3en_3 = Coen_3(NO_3)_3 \text{ (en = etilendiamină)}$$

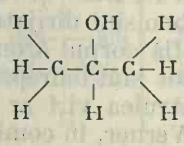
Substanţele rezultate, $PtCl_6K_2$, $Co(NH_3)_6Cl_3$ etc., se numesc *combinaţii complexe* sau *combinaţii coordinative*. Existenţa lor arată că prin formarea combinaţiilor de ordinul întîi capacitatea de combinare nu este în general epuizată şi o teorie cuprinzătoare a valenţei şi a legăturii chimice este cu mult mai complexă decît pare la început.

Concepţia forţelor şi a legăturilor de valenţă stă la baza *formulelor de structură* sau de *constituţie* care s-au dovedit de mare utilitate pentru progresul chimiei. Formulele structurale indică nu numai atomi din moleculă ci şi modul în care sînt legaţi între ei. Introducerea lor a fost impusă de fenomenele de *izomerie*, caracterizate prin existenţa a două sau mai multe substanţe care au aceeaşi compoziţie şi aceeaşi greutate moleculară dar însuşiri fizice şi chimice diferite. Spre exemplu, la formula brută

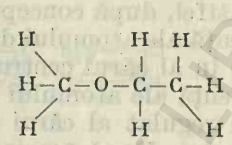
C_3H_8O corespund trei substanțe : alcoolul propilic normal, alcoolul izopropilic și eterul etilic-metilic. Substanțele izomere trebuie să difere prin structura moleculelor din care sînt formate, ceea ce în exemplul considerat este ilustrat prin formulele de constituție :



Alcool propilic normal



Alcool izopropilic



Eter metil-etilic

În a doua jumătate a secolului trecut au fost stabilite formule de structură pentru numeroase substanțe chimice, mai ales din domeniul chimiei organice. Pentru fundamentarea și dezvoltarea chimiei structurale și-au cîștigat merite deosebite Butlerov [1], Kekulé [2], Baeyer [3] și alții.

Încercările făcute de Blomstrand [4] și Jörgensen [5] de a reprezenta combinațiile coordinative prin formule structurale întocmite după modelul celor utilizate în chimia organică au eșuat și a trebuit să fie abandonate. Pentru formularea combinațiilor coordinative, Werner [6] deosebește în structura lor două părți, două sfere : una interioară și alta exterioară. În *sfera interioară* se găsește atomul metalului greu (Pt, Co, Cu...), al *atomului central*, de care sînt legate 4 sau 6 (mai rar 2 sau 8) grupe coordinate — numite liganzi — formate din atomi, grupe de atomi sau molecule — (Cl, CN, NH_3...). Numărul grupelor coordinate se numește *indice de coordinație*. În *sfera exterioară* se află atomi sau grupe de atomi (radicali) ionogeni, care în medii disociante (soluții apoase) se separă ușor ca ioni. Metalul central împreună cu grupele coordinate constituie la rîndul lor un ion de sine stătător, un *ion complex*. Valența ionului complex se află scăzînd din valența atomului central, valențele grupelor coordinate.

În lumina acestor principii, combinațiile coordinative din exemplele de sus se formulează astfel :

$$|PtCl_3|\,K_2\,;\quad [Fe(CN)_3]K_1\,;\quad [Co(NH_3)_4Cl_2]\,Cl\,;\quad [Co(NH_3)_6]Cl_3\,;$$

$$[Cu(NH_3)_4]\,Cl_2\,;\quad [Co\ en_3](NO_3)_3$$

între paranteze fiind cuprins ionul complex corespunzător. Etilendiamina en ca bază bivalentă ocupă două poziții coordinative. Bineînțeles că natura legăturii dintre atomul central și grupele coordinate rămîne o problemă de rezolvat.

---

[1] A. M. Butlerov, „Lucrări alese de chimie organică", București, 1956, traducere din l. rusă.
[2] A. W. Kekulé, „Lehrbuch der organischen Chemie", 1861 ; *Ann. Chem.*, **137**, 129 (1866).
[3] A. von Baeyer, *Ber.*, **18**, 2277 (1885).
[4] Blomstrand, „Chemie der Jetztzeit", Heidelberg, 1869.
[5] S. M. Jörgensen, *Bull. de l'Acad. de Danemark*, 1, 1895.
[6] A. Werner, „Neuere Anschaunngen auf dem Gebiste der anorganischen Chemie", Braunschweig, 1921.

Dar pentru explicarea altor cazuri de izomerie, descoperite la început printre compuşii carbonului, teoria formulelor structurale a trebuit să fie completată, admiţîndu-se că *legăturile de valenţă* sînt *dirijate* în direcţii determinate în spaţiu.

Astfel, după concepţia lui Le Bel [1] şi van't Hoff [2], cele patru unităţi de valenţă ale atomului de carbon sînt dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat în al cărui centru se află corpul atomului. De asemenea, unităţile de valenţă ale atomului de azot sînt îndreptate spre trei vîrfuri ale tetraedrului regulat al cărui al patrulea vîrf ar fi ocupat de corpul atomic al azotului. După teoria lui Werner, în combinaţiile coordinative cu indice de coordinaţie egal cu şase, grupele coordinate sînt aşezate în vîrfurile unui octaedru la mijlocul căruia se află atomul central. Legăturile de valenţă sînt deci dirijate din centrul octaedrului spre cele şase vîrfuri ale sale. În combinaţiile tetracoordinate, grupele sînt dispuse la vîrfurile unui pătrat în centrul căruia se află metalul greu iar legăturile de valenţă sînt orientate din centrul pătratului spre vîrfurile sale.

Introducerea legăturilor de valenţă dirijate sau a *valenţelor dirijate*, cum se obişnuieşte să se mai spună, conduce la desfăşurarea în spaţiu a formulelor de structură şi la crearea stereochimiei [3]. Două noi şi importante forme de izomerie şi-au putut găsi sensul şi explicaţia în lumina concepţiei valenţelor dirijate: *izomeria geometrică* sau sterică şi *izomeria optică*.

În chimia carbonului, izomeria geometrică se manifestă prin existenţa izomerilor *cis-trans* de tipul acidului maleic şi fumaric:

Acid maleic: forma *cis* Acid fumaric: forma *trans*.

Din reprezentarea tetraedrică a direcţiilor de valenţă rezultă nemijlocit că cei doi izomeri nu diferă decît prin poziţia grupărilor CO_2H faţă de planul dublei legături, după cum uşor se poate vedea din cele două formule precedente.

Printre compuşii azotului, izomeria geometrică se întîlneşte la compuşi *sin* şi *anti*, reprezentaţi prin oxime de tipul benzaldoximei:

forma *sin* forma *anti*

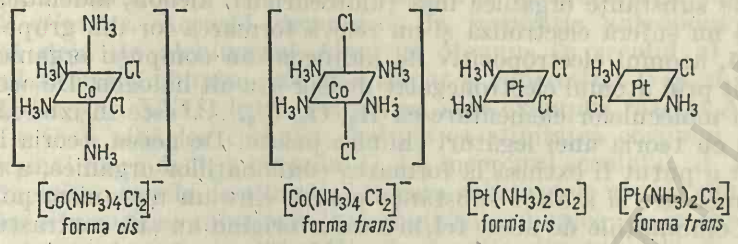
Diferenţa dintre formele *sin* şi *anti* este identică cu cea existentă între *cis* şi *trans*.

Izomerii *cis* şi *trans* se întîlnesc şi la combinaţiile coordinative, cum sînt: $[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$; $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. În cazul compuşilor hexacoordinaţi formularea celor doi izomeri decurge imediat din reprezentarea octaedrică,

---

[1] J. A. Le Bel, *Bull. Soc. chim. France*, 22, 337 (1874).
[2] J. H. van't Hoff, *Ibid.*, 23, 295 (1875).
[3] H. Freudenberg, „Stereochimie", Leipzig, 1933.

iar a izomerilor tetracoordinați, din reprezentarea pe un pătrat, așa cum ne arată exemplele :



$[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$ forma *cis* — $[Co(NH_3)_4Cl_2]^-$ forma *trans* — $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ forma *cis* — $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ forma *trans*

Izomeria optică se întîlnește la substanțele *optic active*, ale căror molecule au proprietatea de a roti planul luminii polarizate. Ele se prezintă în trei forme izomere : forma *dextrogiră* care rotește planul de polarizare la dreapta, forma *levogiră* care-l rotește la stînga și amestecul echimolecular al celor două forme, inactiv, numit *racemic*. Moleculele substanțelor optic active nu au nici plan nici centru de simetrie : ele nu se pot suprapune cu imaginea lor în oglindă prin translație sau rotație. Substanțe optic active se găsesc atît printre compușii carbonului și azotului cît și printre combinațiile coordinative.

După van't Hoff și Le Bel, o substanță organică este optic activă dacă în molecula sa conține un *carbon asimetric*, adică legat cu 4 radicali diferiți. Reprezentarea tetraedrică ne arată că în acest caz molecula poate exista în două forme izomere insuperpozabile care stau în același raport ca obiectul față de imaginea sa. Sînt cele două forme dextro- și levogiră. Care din cele două configurații revine celor doi izomeri, rămîne momentan nedecis.

Odată cu introducerea noțiunii de valență s-a ridicat și problema naturii legăturii chimice, a forțelor care se oglindesc în legătura de valență. Prima încercare de a da o dezlegare acestei probleme, în lumina concepției atomico-moleculare, o datorăm lui Berzelius (1812—1819). După teoria sa, fiecare atom posedă doi poli electrici de semn opus : atomii pozitivi au polul pozitiv în exces iar cei negativi, polul negativ. Combinarea unui element cu oxigenul poate produce un oxid bazic (cum este ZnO) cu o polaritate reziduală pozitivă sau anhidridă acidă (cum este SO_3) cu polaritate reziduală negativă. Prin neutralizarea sarcinilor reziduale opuse, se produce reacția chimică :

$$\overset{+}{Zn}O + \overset{-}{SO_3} \rightarrow Zn\,SO_4$$

Teoria dualistă a lui Berzelius a condus la clasificarea acizilor și bazelor, la o caracterizare a tăriei lor și la explicarea formării sărurilor. Combinațiile anorganice (acizii, bazele, sărurile) cum sînt HCl, Na Br, Cu SO_4 etc., formate din componente cu polarități diferite ($\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$, $\overset{+}{Na} + \overset{-}{Br}$, $\overset{+}{Cu}\,O + \overset{-}{SO_3}$) pot fi denumite *combinații polare* sau *heteropolare* iar legătura chimică rezultată din contrastul polar al reactanților poate fi numită *legătură polară*.

Din aceste considerații se vede ușor că teoria lui Berzelius a fost sugerată de fenomenul de electroliză în care cele două componente polare ale unei combinații anorganice apar la polii celulei electrolitice. Un mare număr de substanțe organice însă (hidrocarburi, alcooli, aldehide, cetone și altele) nu suferă electroliză și nu relevă formarea lor din grupe polare. Totodată, atomul electropozitiv de hidrogen din compușii organici poate fi înlocuit prin atomul electronegativ de clor sau alt halogen. De asemenea, formarea moleculelor elementare ca H_2, O_2, Cl_2, ... este în izbitoare contradicție cu teoria unei legături chimice polare. De aceea, teoria lui Berzelius nu a putut fi extinsă la formarea combinațiilor organice, a moleculelor elementare și a altor substanțe pentru care un mecanism polar este exclus. Combinațiile de acest fel, la a căror origine nu stă contrastul polar al componentelor lor, se numesc *combinații nepolare* sau *homeopolare* iar legăturile chimice dintre atomii constituenți, *legături homeopolare*.

Insuficiențele teoriei lui Berzelius au provocat abandonarea pentru mulți ani a teoriilor electrochimice ale combinării și legăturii chimice. Chimia organică a obținut în acest timp remarcabile succese fără a face apel la natura electrică a forțelor și legăturilor chimice. Abia în 1881 Helmholtz (în Faraday Lecture) reactualizează teoria electrică a valenței, spunînd: „...cele mai puternice dintre forțele chimice sînt de origine electrică. Atomii sînt legați cu sarcinile lor electrice și sarcinile opuse îi leagă unul cu altul".

Teoria disociației electrolitice a lui Arrhenius (1884—1887) reprezintă un moment important atît în dezvoltarea teoriei legăturii chimice cît și a electrochimiei. O expunere mai completă și mai sistematică a acestei teorii, a consecințelor și dezvoltării sale va fi prezentată și în această lucrare, la locul potrivit. Aici să menționăm numai rezultatul că atomii sau radicalii încărcați electric, numiți *ioni* (cationi, ca Na^+ cu sarcini pozitive și anioni, cum sînt Cl^-, SO_4^{--}, cu sarcini negative) formează combinațiile heteropolare. Acestea mai pot fi deci numite *combinații ionice*, iar legăturile chimice corespunzătoare, *legături ionice*.

În electroliza combinațiilor heteropolare, ionii încărcați pozitiv — cationii — se depun la catodă iar ionii încărcați negativ — anionii — la anodă. Depunerile la electrodele celulelor de electroliză ascultă de *legile lui Faraday*:

— La cele două electrode se depun cantități chimice echivalente.

— Pentru a depune la o electrodă un atom-gram dintr-un element monovalent (un echivalent), cantitatea de electricitate care străbate celula este independentă de natura electrodului și egală cu 96 496 coulombi. Pentru elementele polivalente această cantitate numită echivalent electrochimic trebuie înmulțită cu valența.

Acestea sînt dintre cele mai importante rezultate[1] privind valența și legătura chimică obținute în cadrul teoriei atomice clasice. Completări ample vor fi aduse odată cu prezentarea teoriilor moderne ale legăturii chimice.

---

[1] Pentru date mai complete și mențiuni istorice mai numeroase a se vedea spre exemplu: W. G. Palmer, „Valency. Clasical and Modern," Cambridge, 1946, p. 1. E. Cartmell și G. W. Fowles, „Valency and Molecular Structure", London, 1956, p. 63.

4. AFINITATEA CHIMICĂ

De la bun început, transformările chimice au fost raportate la o forță particulară, care mijlocește îmbinarea și desfacerea substanțelor numită *afinitate*. Această denumire, de inspirație antropomorfă, este utilizată deja de alchimistul Albertus Magnus în secolul al XIII-lea. Obiectul afinității chimice este apoi reluat și concretizat treptat în secolul al XVII-lea și al XVIII-lea [1]. Pentru ca, spre exemplu, reacția $A + BC = AB + C$ să aibă loc complet, trebuie ca afinitatea corpului A pentru B să fie mai mare decît a corpului C. La începutul secolului al XVIII-lea sînt întocmite „tabele de afinități" în care substanțele uzuale sînt aranjate în ordinea în care se substituie în combinările chimice (ca în exemplul de mai înainte). Aprecierea afinității de reacție din tabelele de afinitate se bazează pe ideea că afinitatea depinde numai de *natura* corpurilor.

Este meritul lui Berthollet (1801—1803) de a fi descoperit un alt factor important care determină afinitatea de reacție : *masa reactanților*. El a pus totodată în evidență *reversibilitatea reacțiilor* chimice. Astfel, reacția dintre $Ba(OH)_2$ și K_2SO_4 :

$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 \rightleftarrows BaSO_4 + 2\,KOH$$

poate avea loc nu numai de la stînga la dreapta, cu formarea de $BaSO_4$, ci, în prezența unei mase în exces de KOH, sulfatul de bariu poate fi dizolvat, parțial sau total, prin reacție inversă, de la dreapta la stînga. Acest fenomen este subliniat prin semnul $\rightleftarrows$. Totodată, exemplul menționat arată că o reacție chimică nu este în general totală ci ea se sfîrșește printr-o stare de *echilibru* în care produsele de reacție ($BaSO_4$, KOH) coexistă cu reactanții ($Ba(OH)_2$, K_2SO_4), în proporții care depind de masele și afinitățile lor.

Influența maselor asupra unei reacții chimice a fost relevată apoi de L. Wilhelmy (1850) în studiul său asupra inversiunii zahărului și de M. Berthelot și P. St. Gilles (1862—1863) în cercetările lor asupra reacției reversibile de esterificare :

$$H_3C-CO_2H + H_3C-CH_2OH \rightleftarrows H_3C-CO_2CH_2-CH_3 + H_2O$$

Expresia corectă, matematică a influenței masei reactanților asupra afinității chimice a fost însă dată numai de C. M. Guldberg și P. Waage (1864—1867) prin formularea **legii acțiunii maselor** : *într-un sistem omogen (amestec gazos, soluție) afinitatea unui reactant (la temperatură și presiune constantă) este proporțională cu masa sa activă, măsurată prin concentrația moleculară corespunzătoare iar afinitatea de reacție este egală cu produsul afinităților reactanților*. Astfel, în reacția de echilibru :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots$$

---

[1] Pentru istoricul noțiunii de afinitate chimică : O. Sackur. „Die chemische Affinität und ihre Messung". Braunschweig, 1908. S. Glasstone. „Textbook of Physical Chemistry", New York, 1947, p. 815. J. R. Partinggton. „An Advanced Treatise on Physical Chemistry," London, Toronto, 1949, p. 212 : „A short History of Chemistry", 1948, p. 322.

în care, la un moment dat concentrațiile reactanților A_1, A_2 ... sînt respectiv c_1, c_2..., afinitățile acestora devin $k_1^{\nu_1}c_1^{\nu_1} \cdot k_2^{\nu_2}c_2^{\nu_2}$..., k_1, k_2... fiind (la o temperatură și presiune dată) constante de proporționalitate, egale în valoare cu afinitatea unității de masă activă (de concentrație). Afinitatea reacției directe este atunci egală cu produsul,

$$k_1^{\nu_1} c_1^{\nu_1} k_2^{\nu_2} c_2^{\nu_2} \ldots$$

care, în urma înlocuirii produsului $k_1^{\nu_1}k_2^{\nu_2}$ ... printr-o constantă unică k, devine

$$k\, c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots$$

Pentru reacția inversă, putem de asemenea scrie :

$$k'\, c_1'^{\nu_1'}\, c_2'^{\nu_2'} \ldots,$$

în care c'_1, c'_2 sînt concentrațiile produșilor de reacție A'_1, A'_2 ..., iar constanta k' este egală cu produsul $k_1'^{\nu_1'}\, k_2'^{\nu_2'}$... Cînd echilibrul chimic se stabilește, afinitățile celor două reacții opuse se egalează. Dacă însemnăm prin $[A_1]$, $[A_2]$ ... $[A'_1]$, $[A'_2]$ ... concentrațiile corespunzătoare de echilibru, rezultă pentru starea de echilibru :

$$k[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2} \ldots = k'\,[A'_1]^{\nu_1'}\,[A'_2]^{\nu_2'} \ldots$$

$$\frac{[A'_1]^{\nu_1'}\,[A'_2]^{\nu_2'} \ldots}{[A_1]^{\nu_1}[A_2]^{\nu_2}\ldots} = \frac{k}{k'} = K, \qquad \text{(II, 4—1)}$$

unde raportul $\frac{k}{k'}$, al celor două constante a fost înlocuit prin noua constantă K. Relația (II, 4—1) exprimă **legea echilibrului chimic**, susceptibilă de următorul enunț : *la echilibrul chimic în sisteme omogene, sub temperatură și presiune constantă, există un raport constant între concentrațiile produșilor de reacție și concentrațiile corpurilor inițiale, ridicate la puteri respectiv egale cu coeficienții stoechiometrici din ecuația chimică corespunzătoare.* Constanta K este numită *constantă de echilibru*. Ca și constantele k și k', constanta de echilibru depinde de temperatură și presiune.

Legea echilibrului chimic rezolvă în măsură importantă problema evaluării cantitative a afinității chimice. Într-adevăr, se vede ușor din relația (II, 4—1) că afinitatea dintre reactanții A_1, A_2... este cu atît mai pronunțată, adică reacția directă e cu atît mai completă și randamentul său cu atît mai mare, cu cît constanta de echilibru K este ea însăși mai mare. De aceea, constanta K se mai numește și *constantă de afinitate*.La rîndul său, reacția opusă limitează cu atît mai mult reacția directă și randamentul său cu cît constanta de afinitate K este mai mică.

De asemenea, dintre reacțiile posibile între reactanții dintr-un amestec omogen, se petrece reacția cu cea mai mare constantă de afinitate. Cunoscînd deci constantele de afinitate se poate prevedea evoluția chimică a sistemelor și calcula randamentele de reacție. De aici marea importanță atît teoretică cît și practică a determinării acestor constante.

Dar cunoaşterea constantelor de afinitate nu rezolvă decît în parte problema evaluării în general a afinităţii chimice. Într-adevăr, la natura şi masa activă a reactanţilor se alătură alţi doi factori — temperatura şi presiunea sistemului — care influenţează afinitatea de reacţie. Acest fapt se oglindeşte în dependenţa constantei de afinitate K de temperatură şi presiune, semnalată mai înainte. La completa soluţionare a problemei afinităţii, prin formularea matematică a acestei dependinţe, şi-a adus o contribuţie rodnică abordarea afinităţii din punct de vedere energetic, adică în legătură cu dezvoltarea energiei care însoţeşte reacţiile chimice.

Se ştie că o forţă poate fi măsurată nu numai direct ci şi pe cale indirectă: prin măsurarea sau evaluarea lucrului său exterior, a *energiei* care însoţeşte acţiunea sa. Pentru ca energia rezultată să oglindească cantitativ intensitatea forţei, aceasta trebuie *balansată* în orice moment printr-o forţă opusă, printr-o contra-acţiune. În aceste condiţii, energia produsă este *maximă*.

Tot astfel, forţele chimice — forţele de afinitate — pot fi măsurate prin energia dezvoltată în decursul reacţiei chimice, care ia valoarea maximă atunci cînd reacţia este permanent balansată printr-o contra-acţiune: cînd reacţia este condusă *reversibil*. De aceea, energia maximă de reacţie poate fi privită ca măsură a afinităţii chimice. Cum aceasta depinde de cantitatea reactanţilor, afinitatea chimică poate fi eliberată de această dependinţă, raportînd-o la *cantităţi stoechiometrice* de reactanţi (ν_1 moli A_1, ν_2 moli A_2 ...).

Punctul de vedere „energetic" în măsurarea afinităţii chimice a fost introdus de J. Thomsen (1853) şi M. Berthelot (1864). Plecînd de la postulatul că lucrul forţelor chimice este egal cu căldura degajată în decursul reacţiei chimice ei conchid: căldura de reacţie este măsura afinităţii chimice. De aici urmează că *într-un amestec reactant izolat, dintre toate transformările chimice posibile are loc reacţia care degajă cantitatea maximă de căldură*. Este **principiul travaliului maxim** al lui Berthelot.

Concepţia lui Thomsen şi Berthelot despre afinitatea chimică nu este în general valabilă. Ea este infirmată, între altele, de existenţa numeroaselor reacţii endoterme. Avînd loc cu absorbţie de căldură, reacţii endoterme ar urma să fie imposibile căci le revine o afinitate negativă. Tot atît de imposibile sînt, după principiul travaliului maxim, reacţiile reversibile care sînt exoterme într-un sens şi endoterme în sensul opus.

Abordarea „energetică" corectă a problemei afinităţii chimice a fost realizată cu deplin succes de J. H. van't Hoff (1883). Aplicînd principiile din termodinamică el a arătat că într-o reacţie care se petrece la volum şi temperatură constantă, lucrul maxim al forţelor chimice este egal cu variaţia, în decursul reacţiei, a energiei libere ΔF, dată de relaţia:

$$\Delta F = \Delta E + T\Delta S,$$

în care ΔE, egală cu căldura de reacţie, reprezintă variaţia corespunzătoare a energiei totale iar ΔS, variaţia entropiei. Cînd reacţia are loc la presiune constantă, lucrul maxim al forţelor de afinitate este egal cu variaţia entalpiei libere ΔG, exprimată prin formula:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

în care variația de entalpie ΔH este legată de variația energiei totale ΔE și a volumului sistemului ΔV prin relația:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V,$$

P fiind presiunea. Prin urmare ΔF reprezintă măsura afinității chimice la volum și temperatură constantă iar ΔG la presiune și temperatură constantă.

Deoarece atît constanta de afinitate K cît și energia liberă ΔF sau entalpia liberă ΔG reprezintă măsura afinității chimice, privită odată din punctul de vedere al schimbărilor „materiale" iar apoi din punctul de vedere al transformărilor „de energie", trebuie ca între aceste mărimi să existe o strînsă legătură. Această legătură, stabilită de van't Hoff, este dată de relații de forma:

$$F = -RT \ln K_{V,T}, \qquad G = -RT \ln K_{P,T}, \qquad \text{(II, 4 —2)}$$

denumite izoterme ale lui van't Hoff, în care $K_{V,T}$ și $K_{P,T}$ sînt constantele de afinitate măsurate la volum și temperatură constantă sau presiune și temperatură constantă.

Ținînd seama de variația cu temperatura și presiunea a funcțiilor ΔF și ΔG se poate deduce cu ajutorul ecuației (II, 4 —2) dependența de temperatură a constantelor de afinitate. Rezultă ecuațiile diferențiale:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{V,T}}{\partial T}\right)_V = \frac{\Delta E}{RT^2}; \qquad \left(\frac{\partial \ln K_{P,T}}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad \text{(II, 4 —3)}$$

numite izocora și respectiv izobara de reacție a lui van't Hoff. Ecuații similare se găsesc și pentru variația constantei de afinitate cu volumul și presiunea. În termodinamica chimică afinitatea de reacție va fi reluată și prezentată mai pe larg și mai sistematic.

5. CLASIFICAREA PERIODICĂ A ELEMENTELOR. SISTEMUL LUI MENDELEEV

Încă din prima jumătate a secolului al XIX-lea, paralel cu consolidarea teorici atomice, își deschide drum și ideea clasificării elementelor pe baza legăturii dintre greutățile lor atomice și proprietățile lor fizice și chimice. Astfel, Döbcreiner în 1817, pune în evidență existența unor grupe de cîte 3 elemente (triade) cu proprietăți chimice asemănătoare, ale căror ponderi atomice prezintă în fiecare grupă, diferențe aproximativ constante[1]. Exemple:

	Li	Na	K;	S	Se	Te;	Ca	Sr	Ba
Greutatea atomică:	7	23	39	32	79	128	40	88	137
Diferența:		16	16		47	49		48	49

[1]) S. Dockx O. P., „Théorie foundamentale du systeme periodique des éléments", Bruxelles, 1959, p. 14.

Totodată, greutatea atomică a elementului intermediar din grupă devine media greutăților atomice ale celorlalte două elemente, ceea ce se poate verifica imediat în exemplele de sus.

J. B. Dumas a extins în 1857 noțiunea de „Triadă" la circa 20 asemenea grupe, oferind astfel posibilitatea de a cuprinde într-o clasificare sistematică mai multe elemente. Dezvoltînd cercetări în aceeași direcție, de Chancourtois arăta, în 1862, că nu numai grupe de elemente puteau fi adunate în familii chimice după greutățile lor atomice, ci acestea pot forma baza unei clasificări cuprinzătoare, incluzînd totalitatea elementelor. Astfel, așezînd toate elementele cunoscute în acel timp în ordinea greutății lor atomice, pe pasul unei elice (pe care el a numit-o vis tellurique), se obținea o izbitoare repetiție a unor proprietăți chimice identice.

Cam în același timp (1864), Newlands în Anglia enunța legea octavelor : elementele pot fi așezate în grupe de cîte opt, după fiecare al optulea element proprietățile lor se repetă, ca notele din octavele muzicale.

Toate aceste încercări nu au putut ajunge pînă la degajarea legii naturale care guvernează riguros legătura dintre ponderile atomice și însușirile fizice și chimice ale elementelor. Este marele și nepieritorul merit al lui Mendeleev [1] de a fi descoperit în *periodicitate* esența relațiilor dintre greutatea atomică a elementelor și proprietățile lor fizice și chimice (1869). Elementele gazelor rare fiind pe atunci necunoscute, periodicitatea revenea, pentru primele 15 elemente după fiecare 7 elemente care constituiau cîte o perioadă (tabloul II—1). Hidrogenului i se atribuia prima perioadă. Perioadele pare, începînd cu a IV-a perioadă, continuau cu 3 elemente mai mult, ceea ce dovedea că *periodicitatea elementelor nu constă* dintr-o repetiție simplă și monotonă ci are un caracter complex.

TABLOUL II—1

Tabloul periodic al lui Mendeleev
(1869)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	
1 H							
2 Li	Be	B	C	N	O	F	
3 Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4 K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fe Co Ni
5 Cu	Zn	—	—	As	Sc	Br	
6 Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	—	Ru Rh Pd
7 Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8 Cs	Ba	?Di	?Ce	—	—	—	— — —
9 —	—	—	—	—	—	—	
10 —	—	?Er	?La	Ta	W	—	Os Ir Pt
11 Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	
12 —	—	—	Th	—	U	—	— — —

[1] D. I. Mendeleev, „Bazele chimiei", vol. I, București, 1957, traducere din l. rusă, p. 14 și următoare.
D. I. Mendeleev, „Asemănarea elementelor și legea periodicității", București, 1951, traducere din l. rusă, p. 50.
I. G. Murgulescu, *Revista de fizică și chimie*, 1969.

În fiecare din cele 8 coloane sînt aşezate elementele care manifestă aceeaşi valenţă maximă faţă de oxigen. Pentru a corela poziţia elementelor în tablou cu însuşirile lor fizice şi chimice Mendeleev a trebuit să admită locuri goale în sistem pentru care a postulat (în 1871) existenţa unor elemente necunoscute încă.

Această ipoteză curajoasă s-a confirmat fără întîrziere, asigurînd clasificării periodice un răsunător succes. Într-adevăr, 6 ani mai tîrziu (în 1875) Lecoq de Boisbaudran descoperea un element trivalent cu greutate atomică 69,72, pe care l-a numit galiu şi care potrivit însuşirilor sale, venea să ocupe locul disponibil de după zinc. După alţi trei ani (în 1879) Svan Nilson în Suedia identifica un nou element trivalent de masă atomică 45,1 căruia îi revenea locul vacant dintre calciu şi titan, pe care descoperitorul l-a numit scandiu. Mai tîrziu (în 1886) Winkler anunţa descoperirea unui element tetravalent cu pondere atomică 72,6, pe care l-a numit germaniu, care se aşeza, după proprietăţile sale, în al doilea loc vacant de după zinc.

Prin descoperirea elementelor gazelor rare, începînd din 1895, tabloul lui Mendeleev a fost completat cu încă o grupă — a elementelor zerovalente — iar periodicitatea primelor elemente s-a extins de la 7 la 8 elemente. Totodată s-au introdus în tabloul periodic alături de greutăţile atomice, aşa-numitele numere de ordine sau numere atomice a căror semnificare este strîns legată de descoperirile fundamentale din fizica atomică modernă.

Descoperirea elementelor pămînturilor rare şi studiul elementelor artificiale transuraniene au venit să confirme încă odată legea periodicităţii.

În lumina tuturor acestor descoperiri s-au putut aduce formei iniţiale a clasificării periodice completări şi perfecţionări, rezultînd două variante actuale, denumite curent *tabloul periodic scurt* şi *tabloul periodic lung* al lui Mendeleev.

Cu N şi T au fost notate elementele denumite normale, respectiv tranziţionale.

În tabloul lung, perioadele conţin 2, 8, 8, 18, 18, 32 şi 18 elemente. Aceste numere *magice* îşi găsesc semnificarea lor în teoria electronică a legii periodicităţii. Teoria electronică a deschis de asemenea calea unor *tendinţe* mai recente, de a da şi alte forme tabloului periodic [1].

În fundamentarea concepţiei moderne despre atomi, legea periodicităţii şi tabloul periodic al lui Mendeleev au jucat un rol hotărîtor. „Periodicitatea de grup a elementelor — scrie Clark [2] — este cel mai important principiu coordonator cunoscut în ştiinţa fizico-chimică. El merită să fie descris ca formînd piatra unghiulară a *fizicii atomice moderne*".

După 1938, cînd au fost exprimate aceste aprecieri s-au petrecut evenimente ştiinţifice epocale : crearea a 11 elemente artificiale transuraniene. Elementul cu numărul de ordine 101 a primit denumirea de „mendeleviu". „Numele de mendeleviu — scrie Glenn Seaborg [3] — a fost sugerat de recunoaşterea rolului de pionier al marelui chimist rus Dimitrie

---

[1] H. Longuet-Higgins, *J. Chem. Educ.*, 34, 30 (1957).
[2] D. Clark, „The fine structure of matter", London, 1938, II, p. 567.
[3] Glenn T. Seaborg, „The Transuranium Elements", New Haven Yale University, 1958, p. 275—276.

TABLOUL II—2

Tabloul periodic scurt al lui Mendeleev

Perioada	Seria	I N T	II N T	III N T	IV N T	V N T	VI N T	VII N T	VIII N T
1	1	1 H 1,008							2 He 4,002
2	2	3 Li 6,94	4 Be 9,01	5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
3	3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85 / 27 Co 58,93 / 28 Ni 58,77
	5	29 Cu 63,55	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,60	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	6	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc ...	44 Ru 101,07 / 45 Rh 102,91 / 46 Pd 106
	7	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,6	53 I 126,90	54 Xe 131,30
6	8	55 Cs 132,91	56 Ba 137,34	57 [A] La 138,49	72 Hf 178,40	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2 / 77 Ir 192,2 / 78 Pt 195,09
	9	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,21	83 Bi 208,98	84 Po ...	85 At ...	86 Rn ...
7	10	87 Fr ...	88 Ra ...	89 Ac ...	90 Th 233,04	91 Pa ...	92 U 238,03		B

A : Elementele pămînturilor rare

58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Il ...	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25
65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tu 168,93	70 Yb 173,04	71 Cp ...

B : Elementele uranide

93 Np 237	94 Pu 239	95 Am 241	96 Cm 242	97 Bk ...	98 Cf ...	99 E	100 Fm ...	101 Mv	102 No ....

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL II–3

Tabloul periodic lung al lui Mendeleev

Perioada	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII			I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	D
I	1 H 1,008																	2 He 4,002
II	3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,0	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	10 Ne 20,18
III	11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,0	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
IV	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,6	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
V	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,93	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc ...	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,4	47 Ag 107,87	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,6	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 128,9	54 Xe 131,30
VI	55 Cs 132,91	56 Ba 137,34	57 La A 138,95	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 196,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po ...	85 At ...	86 Rn ...
VII	87 Fr ...	88 Ra ...	89 Ac ...	90 Th 232,04	91 Pa ...	92 U 238,03	B											

A : Elementele pământurilor rare (vezi tabloul (II–2)).

B : Elementele uranide (vezi tabloul (II–2)).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mendeleev care a utilizat sistemul periodic al elementelor pentru a prezice proprietăţile chimice ale elementelor nedescoperite, un principiu care a fost cheia descoperirii ultimelor 7 elemente transuraniene".

Aşa cum se va vedea în cele ce urmează, fără legea periodicităţii, de care este legată şi noţiunea de număr de ordine, cercetarea structurii atomilor nu ar fi putut repurta marile succese din secolul al XX-lea. Fără legea periodicităţii — spunea Rutherford — dezvoltarea teoriei atomice moderne este de neconceput.

6. APRECIERI CRITICE PRIVIND TEORIA ATOMICĂ CLASICĂ

Teoria atomică clasică a constituit o temelie solidă pentru dezvoltarea ştiinţelor chimice şi fizice în decurs de peste un secol. Toate ramurile principale ale chimiei au cunoscut, în acest interval de timp, mari progrese.

Astfel, cunoaşterea greutăţilor atomice şi moleculare şi a valenţei elementelor a permis fundamentarea unei stoechiometrii raţionale. De asemenea, cu toate imperfecţiunile concepţiei clasice despre legătura chimică, sub călăuza acestei concepţii chimia preparativă, îndeosebi organică, a sintetizat şi preparat în laborator un număr impresionant de substanţe chimice noi, cu proprietăţi interesante atît din punct de vedere ştiinţific cît şi economic.

S-a aprofundat cunoaşterea procesului chimic prin crearea teoriei cinetice a materiei, a bazelor cineticii şi termodinamicii chimice. Ca urmare s-au concretizat noţiunile de afinitate chimică, de echilibru chimic şi de randament de reacţie. O mare dezvoltare a cunoscut cercetarea sistemelor gazoase şi a soluţiilor. S-au pus baze ştiinţifice, fizico-chimice analizei chimice şi a început să-şi deschidă drum analiza fizico-chimică (instrumentală).

Cuceririle chimiei din epoca atomului lui Dalton se împletesc strîns cu dezvoltarea industriei chimice şi metalurgice din secolul trecut şi începutul secolului XX. Au fost elaborate numeroase tehnologii chimice iar chimia fizică a furnizat ingineriei chimice parametrii fizico-chimici — cinetici şi termodinamici — necesari pentru proiectarea instalaţiilor cerute de industria chimică. Metodele de calcul bazate pe teoria atomică clasică şi pe progresele din acel timp ale chimiei fizice sînt utilizate şi astăzi la rezolvarea problemelor curente de laborator şi din industria chimică sau metalurgică [1].

Cu toate aceste incontestabile succese, teoria atomică clasică prezenta multe lipsuri. De o gravitate deosebită se dovedeau lipsurile care afectau bazele înseşi ale modelului atomic acceptat, a căror eliminare nu putea fi întrevăzută decît prin însăşi răsturnarea premiselor teoriei.

Astfel, naşterea ionilor liberi, prevăzuţi cu sarcini electrice, din atomi concepuţi ca particule simple, rigide şi indivizibile, era un fenomen incompatibil cu premisele teoriei. Numai admiţînd că atomii au structură complexă şi în compunerea lor intră sarcini electrice discrete, se puteau explica uşor existenţa ionilor şi legile lui Faraday privitoare la electroliză.

---

[1] Pentru exemplificare: M. Fromherz, „Physikalisch-chemisches Rechnen in Wissenschaft und Technik", II, Auflage. Verlag Chemie, Weinheim, 1960.

Variabilitatea valenței, fenomen atît de frecvent la numeroase elemente, rămînea de asemenea fără răspuns în cadrul teoriei atomice clasice. Periodicitatea proprietăților fizice și chimice ale elementelor, asemănarea proprietăților elementelor din aceeași grupă sugerau similitudini de structuri care nu puteau fi înțelese sau imaginate cu ajutorul teoriei atomului simplu, indivizibil.

Proprietățile optice și îndeosebi spectrale ale elementelor și combinațiilor chimice depășeau de asemenea capacitatea de explicare a modelului atomic clasic.

În sfîrșit, numărul mare de elemente, formate din tot atîtea feluri de atomi diferiți între ei, nu poate fi conciliat cu ideea de unitate a materiei, care presupune un număr redus de particule elementare distincte.

Toate aceste date și observații au condus din bună vreme la concluzia că atomii nu pot fi particule simple, fără structură și indivizibile. Cum ponderile atomice ale multor elemente sînt numere întregi, adică multipli ai ponderii atomice a hidrogenului, Prout a emis, încă în 1815, ipoteza că atomul de hidrogen este particulă fundamentală unică din care sînt formați atomii tuturor elementelor. Există însă un mare număr de elemente a căror pondere este un multiplu n de 4, astfel că și atomul de heliu poate fi luat în considerare ca particulă elementară fundamentală. Este cazul pentru atomii de C (12), O (16), S (32), Ca (40) etc. Ponderile atomice ale altor elemente satisfac relația: $4n + 3$. Exemple: Li (7, 0), F (19), Na (23), Al (27), P (31) etc. Aceste considerații sînt de domeniul speculațiilor.

Dar evenimentul care va da răspuns la complexul de probleme menționate mai sus și va deschide totodată largi perspective pentru o dezvoltare cu avînt sporit a științelor fizice și chimice în secolul XX este descoperirea și caracterizarea electronului ca particulă materială elementară. Această temă va forma obiectul capitolului următor.

BCU IASI / CENTRAL

Secțiunea a II-a

ELECTRONI. RAZE POZITIVE. IZOTOPI

Capitolul III

DESCOPERIREA ȘI CARACTERIZAREA ELECTRONULUI

Descoperirea și identificarea electronului ca particulă componentă a atomului se leagă strîns de studiul descărcărilor electrice în gaze, la care participă un număr mare de cercetători, într-un interval relativ lung de timp. Astfel, încă de la începutul secolului trecut se știa că tuburile de sticlă, umplute cu gaz și închise, prevăzute cu două electrode interioare, devin conductibile, la aplicarea unei tensiuni de cîteva mii de volți, cînd se coboară presiunea gazului sub cîțiva centimetri de mercur. Trecerea curentului prin tub este însoțită de fenomene luminoase caracteristice a căror înfățișare depinde de natura și presiunea gazului.

Coborînd presiunea gazului din tub la circa 10^{-3} mm Hg, în peretele opus catodei, sticla devine fluorescentă. Pflücker care a observat pentru prima dată fenomenul (1859), l-a atribuit unor curenți electrici care se propagă de la catodă la peretele opus al tubului. Printr-o experiență devenită didactică, reprezentată în figura III—1, Hittorf (1869) a arătat că acești „curenți" sînt opriți de obstacole materiale, cu formare de umbre pe peretele tubului. El i-a numit *raze*, denumire care a rămas.

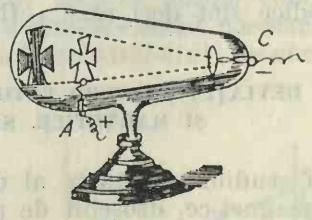


Fig. III—1. — Tub Crookes.

Studiul acestor fenomene a fost continuat de Crookes, Goldstein, Lenard și alții. Goldstein a introdus denumirea de „raze catodice", care se utilizează și în prezent.

Raze cu proprietăți identice se obțin în vid înaintat (10^{-6} mm Hg) din filamente metalice încălzite (emisiune termoionică) sau prin acțiunea luminii asupra unor metale (fenomene fotoelectrice (§VII, 3) în vid moderat (10^{-2} mm Hg). De asemenea razele β emise de elementele radioactive au aceleași proprietăți, ca și razele catodice. Mai amănunțit, aceste fenomene vor fi prezentate mai tîrziu, într-un cadru mai potrivit. Important

este că oricare ar fi originea razelor catodice, ele se caracterizează printr-un ansamblu de proprietăţi comune:

— se propagă în linie dreaptă;

— provoacă fluorescenţă sticlei;

— produc efecte termice. Pentru a le pune în evidenţă, razele catodice sînt focalizate, cu ajutorul unei catode concave, pe o placă metalică: aceasta se încălzeşte;

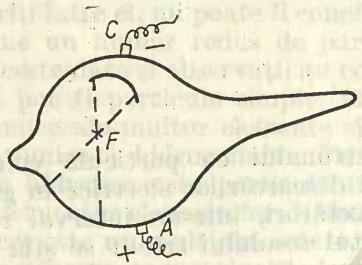


Fig. III—2. — Focalizarea razelor catodice.

— produc efecte chimice. Peretele opus catodei se înnegreşte cu timpul din cauză că sub acţiunea razelor catodice se separă plumb din sticlă;

— traiectoriile lor sînt deviate în cîmpurile electrice şi magnetice. După comportarea lor în aceste cîmpuri, razele catodice se dovedesc a fi fluxuri de particule încărcate electric negativ. Dovada naturii corpusculare a razelor catodice pe baza studiului deviaţiei lor în cîmpuri electrice şi magnetice au adus-o cam în acelaşi timp (1897) Wiechert, Kaufmann şi Thomson.

Particulele constituente ale razelor catodice au fost numite de Stoney [1] *electroni*, denumire care s-a încetăţenit definitiv în atomistică. Razele catodice sînt deci raze — fluxuri — de electroni.

1. DEVIAŢIA RAZELOR CATODICE ÎN CÎMPURI ELECTRICE ŞI MAGNETICE. SARCINA SPECIFICĂ e/m

Pentru studiul cantitativ al deviaţiei razelor catodice în cîmpuri electrice şi magnetice, deosebit de potrivit s-a dovedit tubul lui Braun, reprezentat schematic în figura III—3.

Pentru a facilita ieşirea electronilor din catodă, aceasta se acoperă cu CaO care, în timpul emisiunii, se încălzeşte electric. Şi mai avantajos este să se confecţioneze catoda dintr-un filament de wolfram şi să se încălzească electric.

În asemenea condiţii, electronii ies din catodă cu viteze mici. Pentru cerinţele experimentale, ei sînt accelerаţi prin diferenţa de potenţial ΔV aplicată între catoda C şi anoda A (de la cîteva zeci la cîteva sute de

[1] G. J. Stoney, *Phil. Mag.*, (5), 11, 381 (1881); 38, 418 (1894).

kilovolţi). Energia cinetică $\frac{mv^2}{2}$ însuşită de un electron, pe acest parcurs este furnizată de lucrul cîmpului electric $e\Delta V$; în consecinţă:

$$\frac{mv^2}{2} = e\Delta V,$$

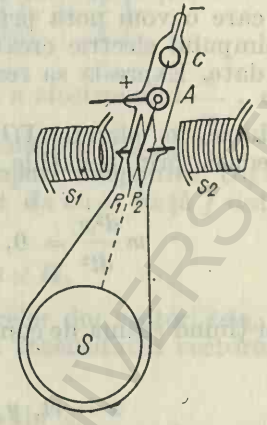


Fig. III—3. — Tub Braun.

m fiind masa iar e sarcina electrică a electronului. Vitezei electronului v, îi revine expresia:

$$v = \sqrt{2\frac{e}{m}\Delta V}. \qquad \text{(III, 1—1)}$$

Pentru evaluarea acesteia este necesară cunoaşterea sarcinii specifice $\frac{e}{m}$ a electronului.

În interiorul tubului Braun sînt aşezate plăcile condensatorului plan P_1, P_2 între care se poate produce cîmpul electric necesar iar în afară se găsesc doi solenoizi S_1, S_2, care, cînd sînt străbătuţi de curent, produc cîmpul magnetic corespunzător.

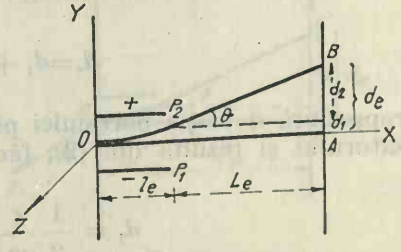


Fig. III—4. — Deviaţia razelor catodice în cîmp electric.

Ecranul S este acoperit cu o substanţă fluorescentă (sulfură de zinc, platinocianură de bariu, ...) care se iluminează în zona de impact a electronilor.

Deviaţia razelor catodice în cîmpuri electrice. În figura III—4 este reprezentat schematic mersul unui electron după ieşirea sa din cîmpul

de accelerare (dintre catodă și anodă) cu viteza v. În O, electronul pătrunde în cîmpul electric uniform, și perpendicular pe direcția inițială a mișcării, E. Pe întreaga distanță l_e pe care se întinde cîmpul creat de condensator, electronul suferă deviere spre placa pozitivă, așa cum se vede în figură. După ieșirea din cîmp, electronul se mișcă rectiliniu și uniform pînă în punctul B de pe ecran. Fie L_e distanța de la condensator la ecran. În absența cîmpului electric, electronul ar fi căzut pe ecran în punctul A. Distanța AB, pe care o vom nota prin d_e, reprezintă deviația electronului, sub acțiunea cîmpului electric creat de condensatorul P_1P_2, în condițiile experimentale date. Expresia sa rezultă din analiza traiectoriei parcursă de electron.

Efectuîndu-se în planul XOY, mișcarea electronului în cîmpul electric este redată prin ecuațiile de mișcare:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = 0,\ m\frac{d^2y}{dt^2} = eE.$$

Integrîndu-le și ținînd seama de condițiile inițiale ($x_0=0$, $y_0 = 0$) rezultă:

$$x = vt,\ y = \frac{1}{2}\frac{e}{m}Et^2.$$

Eliminînd timpul t între cele două ecuații se obține ecuația traiectoriei:

$$y = \frac{1}{2}\frac{e}{m}E\frac{x^2}{v^2}. \qquad \text{(III, 1 –2)}$$

În cîmpul electric dintre plăcile condensatorului, mobilul parcurge deci un arc de parabolă.

Începînd din punctul pentru care $x = l_e$, electronul ieșind din cîmpul condensatorului nu mai este supus acțiunii forței electrice și se mișcă, în continuare, rectiliniu și uniform pînă în punctul B de pe ecranul S. Deviația d_e, așa cum se vede în figură, poate fi obținută din suma $d_1 + d_2$:

$$d_e = d_1 + d_2.$$

Prima reprezintă deviația particulei pînă în momentul ieșirii din cîmpul condensatorului și rezultă din (2), făcînd $x = l_e$:

$$d_1 = \frac{1}{2}\frac{e}{m}E\frac{l_e^2}{v^2}.$$

Deviația d_2 este dată de relația:

$$d_2 = L_e\, tg\, \vartheta,$$

unde, prin definiție:

$$\operatorname{tg}\vartheta = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=l_e} = \frac{e}{m} E \frac{l_e}{v^2}. \qquad \text{(III, 1 –2')}$$

Se obține astfel pentru deviația d_e:

$$d_e = \frac{e}{m} E \frac{l_e}{v^2}\left(L_e + \frac{l_e}{2}\right). \qquad \text{(III, 1 –3)}$$

Ea depinde de sarcina specifică a electronului $\frac{e}{m}$, de viteza sa v și de parametrii dispozitivului experimental (E, L_e, l_e).

Deviația razelor catodice în cîmpuri magnetice. Un cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$ solicită un element liniar de curent $\boldsymbol{ds}$ cu o forță $\boldsymbol{f}$ dată de produsul vectorial:

$$\boldsymbol{f} = i\,\boldsymbol{ds} \times \boldsymbol{H},$$

unde $\boldsymbol{f}$ este perpendiculară pe planul celor doi vectori ($\boldsymbol{ds}$, $\boldsymbol{H}$) și asociată acestora după regula burghiului drept. Intensitatea vectorului $\boldsymbol{f}$ este dată de relația:

$$f = Hi\ ds \sin \varphi,$$

φ fiind unghiul cuprins între $\boldsymbol{ds}$ și $\boldsymbol{H}$.

Pentru un electron în mișcare cu viteza v:

$$i\,ds = e\frac{ds}{dt} = ev$$

și forța magnetică care acționează asupra sa devine:

$$\boldsymbol{f} = e\,\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H},$$

mărimile e și $\boldsymbol{H}$ fiind exprimate în unități electromagnetice.

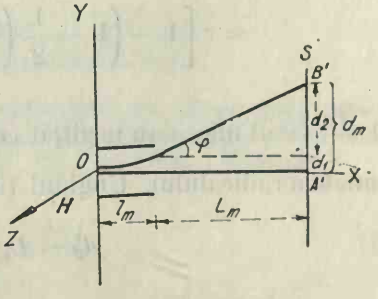


Fig. III–5.—Deviația razelor catodice în cîmp magnetic.

Raportîndu-ne la figura III–5 să considerăm cîmpul magnetic $\boldsymbol{H}$, produs de cei doi solenoizi, orientat de la dreapta la stînga. În figura III–5 sînt redate traiectoria electronului și parametrii dispozitivului experimental: l_m, drumul parcurs sub acțiunea cîmpului și L_m, distanța dintre cîmp și ecranul fluorescent.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

În condițiile experimentale date, în absența cîmpului magnetic, electronii se mișcă pe direcția OX și întîlnesc ecranul în punctul A'. Mișcarea electronului sub acțiunea cîmpului are loc în planul XOY iar forța magnetică, exercitîndu-se perpendicular pe traiectorie, devine Hv. În cîmp, mobilul descrie o traiectorie circulară în care forța magnetică echilibrează forța centrifugă corespunzătoare :

$$evH = \frac{mv^2}{r}, \qquad \text{(III, 1 —4)}$$

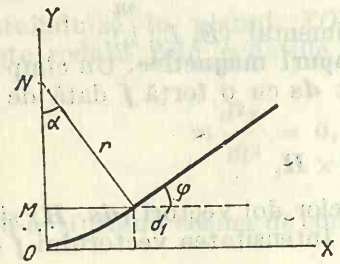


Fig. III—6. — Traiectoria razelor catodice în cîmp magnetic.

r fiind raza traiectoriei circulare. Deviația căutată d_m este și acum o sumă :

$$d_m = d_1' + d_2',$$

în care d_1' reprezintă devierea pe care o suferă electronul pînă la ieșirea sa din cîmp iar d_2' devierea intervenită pe distanța L_m dintre cîmp și ecran. Pentru a facilita calculul deviației d_1' s-a întocmit figura III —6 din care rezultă succesiv :

$$d_1' = r - MN = r - \sqrt{r^2 - l_m^2} = r\left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{l_m}{r}\right)^2}\right] =$$

$$= r\left[1 - \left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{l_m}{r}\right)^2\right)\right] = \frac{1}{2}\frac{l_m^2}{r}.$$

Raportul $\frac{l_m}{r}$ fiind mic, s-au neglijat ceilalți termeni rezultați din dezvoltarea binomială a radicalului. Unghiul fiind mic, în expresia deviației d_2' :

$$d_2' = L_m \operatorname{tg}\varphi$$

tangenta poate fi înlocuită prin sinus iar acesta poate fi confundat cu unghiul corespunzător :

$$\operatorname{tg}\varphi \sim \sin\varphi \sim \varphi \sim \frac{l_m}{r}. \qquad \text{(III, 1—4')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deviația d_m ia deci valoarea:

$$d_m = \frac{1}{2}\frac{l_m^2}{r} + \frac{L_m l_m}{r} = \frac{l_m}{r}\left(L_m + \frac{l_m}{2}\right).$$

Eliminînd raza r cu ajutorul relației (III 1—4) se obține:

$$d_m = \frac{e}{m} H \frac{l_m}{v}\left(L_m + \frac{l_m}{2}\right).$$

Exprimînd sarcina elementară e în unități electrostatice rezultă:

$$d_m = \frac{e}{m} H \frac{l_m}{c\,v}\left(L_m + \frac{l_m}{2}\right), \qquad \text{(III, 1—5)}$$

c fiind viteza luminii.

Sarcina specifică $\frac{e}{m}$ a electronului. Eliminînd viteza v între ecuațiile (III, 1—3) — (III, 1—5) și rezolvînd în raport cu $\frac{e}{m}$ se obține relația:

$$\frac{e}{m} = c^2 \frac{E}{H^2}\frac{l_e}{l_m^2}\frac{L_e + \frac{l_e}{2}}{\left(L_m + \frac{l_m}{2}\right)^2}\cdot\frac{d_m^2}{d_e} \qquad \text{(III, 1—6)}$$

care permite evaluarea sarcinii specifice $\frac{e}{m}$ a electronului din datele experimentale rezultate din studiul deviației razelor catodice în cîmpuri electrice și magnetice.

Măsurătorile efectuate după metoda descrisă precum și măsurători mai noi, după metode mai exacte [1] au condus la următoarea valoare a sarcinii specifice a electronului:

$e/m = 5{,}270.10^{17}$ unități electrostatice C.G.S.
$= 1{,}757.10^{7}$ „ electromagnetice C.G.S.

Această valoare corespunde electronilor de viteze mici care nu depășesc mici fracțiuni din viteza luminii. La viteze mari, masa electronului variază cu viteza, conform relației lui Lorentz — Einstein:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad \text{(III, 1—7)}$$

[1] A. H. Bucherer, *Ann. Phys.*, (4) **28**, 519 (1909).
F. Kirchner, *Phys. Z.*, **30**, 773 (1929); **31**, 1073 (1930); *Ann. Phys.*, (5) **8**, 975 (1931); **12**, 503 (1932).
G. Dunnington, *Phys, Rev.*, (2) **43**, 404 (1933).
L. E. Kinsler et al., *Phys. Rev.*, (2) **45**, 104 (1934); **46**, 533 (1934).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

m fiind masa de mişcare iar m_0, masa de repaus; v şi c au semnificările de mai înainte. În asemenea condiţii, raportul e/m trebuie corectat corespunzător.

Influenţa vitezei electronilor asupra raportului e/m a fost pusă în evidenţă de Kaufmann (1901) înaintea enunţării teoriei relativităţii şi verificată ulterior de mai mulţi cercetători [1].

Un interes deosebit prezintă compararea sarcinii specifice a electronului e/m cu sarcina specifică a celui mai uşor dintre ioni — a ionului de hidrogen, aşa cum rezultă ea din legea lui Faraday:

$$\text{Sarcina spec. a hidrog.} = \frac{96\,496 \times 3.10^9}{1{,}008} = 2{,}87 \cdot 10^{14} \text{ unităţi electrostatice C.G.S.}$$

Rezultă astfel că sarcina specifică e/m a electronului este de 1836 ori mai mare decît a ionului de hidrogen.

Viteza electronilor. Am văzut mai înainte că viteza electronilor din razele catodice este dată de relaţia (III, 1—1) în care ΔV reprezintă potenţialul de accelerare aplicat. Introducînd în această relaţie valoarea raportului e/m, rezultă, pentru cîteva potenţiale de accelerare, următoarele viteze:

ΔV, volţi	v, cm·s^{-1}	ΔV, volţi	v, cm·s^{-1}
100	$5{,}95 \cdot 10^8$	1 000	$1{,}88 \cdot 10^9$
500	$1{,}33 \cdot 10^9$	10 000	$5{,}95 \cdot 10^9$

La un potenţial de accelerare de 10 000 volţi, viteza electronilor atinge deja 20% din viteza luminii.

2. DETERMINAREA SARCINII ELECTRONULUI

Sarcina electrică elementară, repartizată pe un ion monovalent e rezultă nemijlocit din legile lui Faraday, ştiind că un ion-gram transportă 96 490 coulombi. Se obţine deci:

$$e = \frac{96\,490 \times 3 \cdot 10^9}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 4{,}81 \cdot 10^{-10} \text{ unităţi electrostatice C.G.S.}$$

Valori de acelaşi ordin de mărime a obţinut J. J. Thomson (1903) pentru sarcina electrică minimă purtată de ionii gazoşi produşi prin descărcări electrice în gaze. Dovada directă a structurii discrete a electricităţii şi determinarea experimentală a sarcinii electronului prin măsurarea sar-

---

[1] Pentru detalii: E. V. Spolski, „Fizica atomică", vol. I., traducere din l. rusă, Bucureşti, 1952, p. 33.

cinilor electrice purtate de mici mase materiale electrizate au fost realizate de Millikan [1].

În experiența lui Millikan, mici picături de ulei sînt injectate între plăcile unui condensator plan C așezat orizontal (fig. III—7).

Prin pulverizarea uleiului, picăturile formate se încarcă cu una sau mai multe sarcini electrice elementare. Deplasările lor între plăcile condensatorului pot fi urmărite și măsurate cu ajutorul microscopului

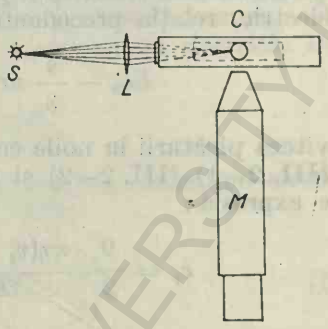


Fig. III—7. — Schița experienței lui Millikan.

M prevăzut cu ocular micrometric. Iluminînd condensatorul de la sursa S, picăturile apar în cîmpul microscopului ca puncte luminoase strălucitoare. În absența cîmpului electric, picăturile cad liber ajungînd repede la mișcare rectilinie și uniformă, cînd forța gravitațională care le solicită este compensată prin forța de frecare F datorită aerului care constituie mediul de mișcare. Aceasta din urmă este dată de legea lui Stokes:

$$F = 6\pi\eta r v,$$

în care η este coeficientul de vîscozitate (de frecare) al mediului, r raza picăturilor presupuse sferice, iar v viteza în regim staționar. În urma egalității dintre forța de frecare și forța gravitațională mg, putem scrie:

$$mg = 6\pi\eta r v,$$

m fiind masa picăturii, iar g accelerația gravitațională. Înlocuind masa m prin produsul dintre volumul și densitatea ρ a picăturii (presupusă egală cu densitatea uleiului din care provine) și ținînd seama de principiul lui Arhimede, relația precedentă ia forma:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v, \qquad \text{(III, 2—1)}$$

ρ_0 fiind masa specifică a aerului.

[1] R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, 7, 362 (1916).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Stabilind între plăcile condensatorului un cîmp electric de intensitate E, astfel ca forţa electrică care acţionează asupra picăturii să aibă aceeaşi orientare ca şi forţa gravitaţională, se poate scrie relaţia:

$$Ee_p + \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v_1, \qquad \text{(III, 2—2)}$$

în care e_p este sarcina electrică a picăturii iar v_1 noua sa viteză. Comutînd cîmpul electric, relaţia precedentă devine:

$$Ee_p - \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v_2, \qquad \text{(III, 2—3)}$$

v_2 fiind viteza picăturii în noile condiţii. Eliminînd mărimile v şi r între relaţiile (III, 2—1), (III, 2—2) şi (III, 2—3) şi rezolvînd în raport cu e_p se obţine expresia:

$$e_p = \frac{9}{2}\frac{\pi\eta(v_1 + v_2)}{E}\sqrt{\frac{\eta(v_1 - v_2)}{g(\rho - \rho_0)}}, \qquad \text{(III, 2—4)}$$

care permite evaluarea sarcinii electrice e_p din constante fizice cunoscute (g, η) şi din date experimentale (E, v_1, v_2).

Experienţele lui Millikan, precum şi experienţe mai recente [1] au arătat că sarcina e_p este un multiplu întreg al unei sarcini elementare $e(e_p = n\,e,\ n = 1, 2, 3\ldots)$ egală cu $4{,}80.10^{-10}$ unităţi electrostatice C.G.S. Această valoare concordă perfect cu cea dedusă mai sus din legile lui Faraday privitoare la electroliză.

Aceeaşi sarcină electrică elementară e revine şi electronului, oricare i-ar fi proveniența. Această propoziţie este verificată, în toate consecinţele sale, de fizica şi chimia modernă.

3. MASA ŞI RAZA ELECTRONULUI

Cunoscînd acum sarcina electrică specifică $\frac{e}{m}$ a electronului şi sarcina sa electrică e, se poate deduce imediat *masa* sa de repaus m:

$$m = \frac{4{,}80 \cdot 10^{-10}}{5{,}27 \cdot 10^{17}} = 0{,}91 \cdot 10^{-27}\text{g}.$$

Este de 1 839 ori mai mică decît masa atomului de hidrogen. Într-adevăr, masa m_H a acestuia din urmă fiind:

$$m_H = \frac{1{,}008}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}674 \cdot 10^{-24}\,\text{g},$$

[1] J. Mattauch, *Z. Phys.*, **32**, 439 (1925).
E. Backlin, H. Flemberg, *Nature*, **137**, 655 (1936).

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă :

$$\frac{m_H}{m} = \frac{1{,}674 \cdot 10^{-24}}{0{,}91 \cdot 10^{-27}} = 1\,839.$$

Acest rezultat, așa cum era de prevăzut, concordă foarte bine (pînă la 1‰) cu raportul, consemnat mai sus, dintre sarcina specifică a electronului și a ionului de hidrogen.

Raza electronului poate fi calculată prin mai multe metode. Un procedeu simplu [1] de aproximare constă în a identifica energia electronului E, rezultată din teoria relativității, cu energia sa electrică. După teoria relativității :

$$E = mc^2,$$

m fiind masa electronului iar c viteza luminii. Asimilînd electronul cu o sferă electrizată, de rază r, se poate scrie :

$$E = \int_0^e \frac{q}{r}\,dq = \frac{e^2}{2r}, \qquad \text{(III, 3 — 1)}$$

reprezentînd masa electrică într-un moment din procesul de electrizare a sferei. Din aceste relații se obține expresia razei electronului :

$$r = \frac{e^2}{2mc^2}. \qquad \text{(III, 3 — 2)}$$

Introducînd valorile numerice ale mărimilor e, m, c, rezultă :

$$r = 2{,}8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}.$$

Revenindu-i o lungime de ordinul 10^{-13} cm, raza electronului este foarte mică comparativ cu raza celui mai mic dintre atomi, care ajunge la 10^{-8} cm.

De menționat că un calcul efectuat de Thomson conduce la expresia :

$$r = \frac{2}{3}\frac{e^2}{mc^2}. \qquad \text{(III, 3 — 3)}$$

Raza dedusă din această expresie se utilizează de preferință în numeroase calcule atomice.

---

[1] M. Born, „Aufbau der Materie", ed. a II-a, p. 10.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

RAZELE POZITIVE (CANAL)

Materia fiind în general electric-neutră, electronilor trebuie să le corespundă particule constitutive ale materiei încărcate pozitiv din punct de vedere electric. Totodată electronii fiind particule foarte uşoare, în particulele pozitive urmează să fie concentrată şi cea mai mare parte din materie. Razele pozitive, descoperite de Goldstein [1]), sînt formate tocmai din asemenea particule.

Pentru producerea şi studiul razelor pozitive se pot utiliza tuburi de descărcare asemănătoare celor cunoscute de la descrierea razelor catodice. Şi aici tuburile de descărcare sînt evacuate pînă la o presiune de 10^{-2}—10^{-3} mm Hg şi acţionate la fel ca la producerea razelor catodice. Catoda C este formată însă dintr-un cilindru metalic lung prevăzut central cu un canal fin (fig. IV —1).

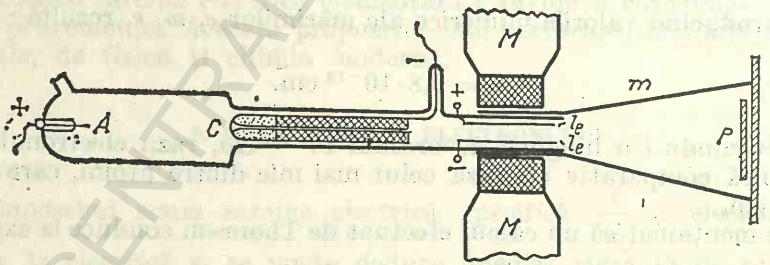


Fig. IV—1. — Tub pentru producerea razelor canal.

În spaţiul dintre anodă şi catodă se formează, din gazul rămas după evacuare, particule gazoase încărcate electric, unele negativ altele pozitiv, denumite ioni gazoşi (sau ioni de gaz). Ionii pozitivi se dirijează spre catodă unde sînt în cea mai mare parte neutralizaţi. Numai un fascicul subţire străbate canalul central al catodei. Dacă presiunea din tub nu este prea redusă, traiectoria ionilor, după ieşirea lor din canal, este marcată prin luminescenţa gazului rezidual. În urma acestui mod de producere, razele pozitive sînt de asemenea denumite „raze canal".

---

[1]) E. Goldstein, *Berl. Ber.*, 39, 691 (1886).

Ca și razele catodice, razele pozitive se propagă în linie dreaptă și impresionează plăcile fotografice. De aceea, impactul lor se înregistrează fidel pe placa fotografică P. Ele sînt deviate în cîmpurile electrice și magnetice, comportîndu-se ca particule încărcate cu sarcini electrice pozitive.

Spre deosebire însă de razele catodice, particulele din razele pozitive pot avea între ele mase, sarcini electrice și viteze diferite. Masele lor depind de natura gazelor de la care provin ionii, iar sarcinile electrice pot fi egale cu e, $2e$ ... ne, după gradul de ionizare. Diferența de viteză este datorată faptului că ionii gazoși sînt supuși la potențiale de accelerare diferite, mai mari sau mai mici, după cum se găsesc inițial mai departe sau mai aproape de catodă. Totodată, din cauza masei lor relativ mare, vitezele lor, la același potențial de accelerare, sînt cu mult mai mici decît ale electronilor din razele catodice. De aceea diferențele de viteze, chiar reduse, reprezintă diferențe procentuale importante.

1. ANALIZA RAZELOR POZITIVE PRIN METODA PARABOLELOR

Metoda, aplicată cu succes de J. J. Thomson [1]), constă în devierea razelor pozitive, aplicînd concomitent un cîmp electric orizontal E, cu ajutorul condensatorului plan $l_e\ l_e$ și un cîmp magnetic, de asemenea orizontal H, cu ajutorul electromagnetului $M\ M$ (fig. IV —1). Mișcarea particulelor după ieșirea din canal are loc în plan iar imaginea produsă pe placa fotografică o vom raporta la două axe rectangulare OX, OY (fig. IV —2).

Orientînd forța electrică din interiorul condensatorului astfel ca devierea particulelor să se măsoare pe axa OX, valoarea sa poate fi exprimată prin relația (III, 1 —3):

$$x = n\frac{e}{m}E\ \frac{l_e}{v^2}\left(L_e + \frac{l_e}{2}\right),$$

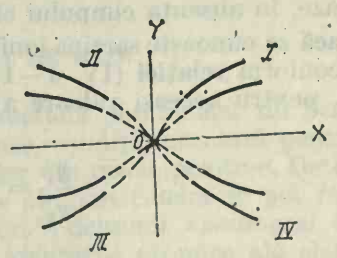


Fig. IV—2. — Cadrane cu parabole.

în care deviația d_e a fost înlocuită prin x, iar n reprezintă numărul sarcinilor electrice elementare ale particulei pozitive. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

---

[1]) J. J. Thomson, *Phyl. Mag*, (6) 20, 752 (1910); 21, 225 (1911).

Deviația sub acțiunea forței magnetice este dată de relația (III, 1 — 5):

$$y = n\frac{e}{m} H\frac{l_m}{cv}\left(L_m + \frac{l_m}{2}\right),$$

în care d_m s-a înlocuit prin y.

Utilizînd în experiențe aceeași aparatură și aplicînd aceleași cîmpuri E și H, relațiile precedente devin:

$$x = k_e\, n\frac{e}{m\,v^2},\quad y = k_m\, n\frac{e}{m\,v},$$

k_e și k_m fiind constante. Eliminînd viteza v între aceste relații se obține ecuația curbelor înregistrate pe placă fotografică (cadran I, fig. IV — 2):

$$y^2 = k\, n\frac{e}{m}\, x, \qquad \text{(IV, 1 — 1)}$$

în care noua constantă $k = \frac{k_m^2}{k_e}$. Se obțin deci parabole: cîte una pentru fiecare valoare a raportului $\frac{ne}{m}$. Cu cît acest raport este mai mare cu atît parabola este mai departe de axa OX. Comutînd convenabil cîmpurile E și H se obțin parabole din celelalte cadrane, II — IV (fig. IV — 2).

Din expresiile stabilite mai sus pentru x și y rezultă că parabolele se apropie cu atît mai mult de originea axelor cu cît viteza particulelor este mai mare. Ele nu pot însă ajunge pînă în origine deoarece viteza particulelor nu poate deveni infinită, pentru ca x și y să ia valoarea zero. Originea axelor se poate fixa pe placa fotografică prin impactul fasciculului de raze, în absența cîmpului electric și magnetic (fig. IV — 2).

Dacă se cunoaște sarcina ionilor, se poate determina masa lor. Într-adevăr, conform relației (IV, 1 — 1), înălțimile y_1 și y_2 a două parabole satisfac, pentru aceeași valoare a abscisei, condiția:

$$\frac{y_1}{y_2} = \sqrt{\frac{n_1}{n_2}\frac{m_2}{m_1}}, \qquad \text{(IV, 1 — 2)}$$

m_1 și m_2 fiind masele iar n_1 și n_2 numărul sarcinilor ionilor la care se referă parabolele. Raportul dintre masele ionilor este totodată egal cu raportul ponderilor atomice sau moleculare ale acestora. Metoda parabolelor se prezintă astfel ca procedeu de determinare directă a greutăților atomice și moleculare.

În figura IV — 3 sînt reproduse fotografiile a două grupe de parabole: primul (stînga) obținut de J. J. Thomson cu aparatura descrisă; celălalt (dreapta) a fost obținut cu instalații mai perfecționate. Este important

de remarcat că pentru ionul Ne^+ se obţin două parabole care corespund la masele atomice 20 şi 22. Cum ponderea atomică a gazului neon este egală cu 20,2 urmează că neonul este un amestec din cele două gaze de greutăţi atomice diferite (20 şi 22), care au însă proprietăţi fizice şi chimice identice. În clasificarea periodică a lui Mendeleev ele ocupă deci acelaşi loc. Elementele care îndeplinesc această condiţie se numesc elemente izotope sau *izotopi* (de la cuvintele greceşti isos, egal şi topos loc). Neonul

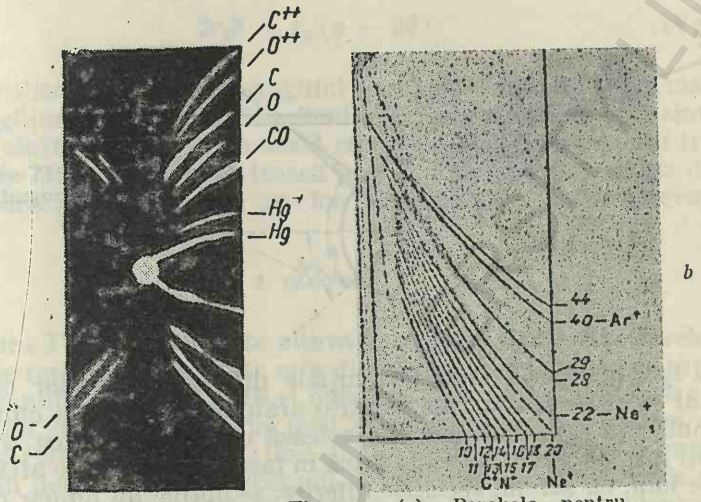


Fig. IV—3. — Parabole Thomson (*a*); Parabole pentru diferite gaze (*b*);

este deci format din doi izotopi, de greutăţi atomice, 20 şi 22. Fenomenul de izotopie observat pentru prima dată de J. J. Thomson (în 1913) la neon este foarte răspîndit, majoritatea elementelor fiind formate din doi sau mai mulţi izotopi. De identificarea şi separarea izotopilor ne vom ocupa mai jos.

2. SPECTROGRAFUL DE MASE

Din cauza luminozităţii reduse, metoda parabolelor nu permite să se obţină concomitent linii fine şi intense, condiţie necesară pentru a determina cu exactitate masele particulelor din razele pozitive. Determinări deosebit de exacte de mase individuale ale particulelor se pot realiza cu aparatul elaborat şi construit de Aston [1], denumit *spectrograf de mase*. Cu ajutorul spectrografului de mase, greutăţile atomice ale elementelor pot fi determinate cu o precizie mai mare decît după cele mai bune metode chimice utilizate în acest scop. Pentru importanţa care revine aparatului în dezvoltarea concepţiei corpusculare a materiei, vom prezenta pe scurt schema şi teoria construcţiei sale.

Spectrograful de mase al lui Aston se bazează de asemenea pe devierea ionilor pozitivi în cîmpuri electrice şi magnetice. Se deosebeşte

[1] F. W. Aston, *Phil. Mag.*, 38, 707 (1919).

însă de aparatura aplicată în metoda parabolelor prin aceea că totalitatea ionilor de acelaşi fel sînt focalizaţi într-un punct de pe placa fotografică, oricare ar fi viteza lor iniţială. Acest rezultat se obţine cu ajutorul dispozitivului din figura IV—4 în care cîmpul electric şi magnetic sînt perpendiculare între ele, spre deosebire de direcţiile relative ale acestora în aparatura din figura IV—3. După trecerea prin fantele F_1 şi F_2, fasciculul de ioni este mai întîi deviat în cîmpul electric, produs de condensatorul

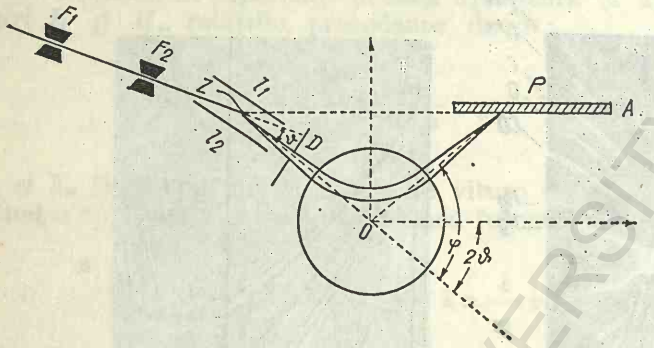


Fig. IV—4. — Schema spectrografului de mase.

plan l_1, l_2. Din cauza vitezelor iniţiale diferite ale ionilor constituenţi, fasciculul se dispersează. Dar printr-o aranjare potrivită a cîmpului magnetic, ionii, din care diafragma D izolează un fascicul îngust, sînt din nou focalizaţi într-un punct anumit. Dacă în fasciculul iniţial se află mai multe feluri de ioni, cu sarcini specifice diferite, se obţine un număr corespunzător de asemenea puncte. Ele se aşază toate pe dreapta $A\,Z$, simetrică cu direcţia razelor deviate electric, în raport cu direcţia lor iniţială. Dacă se aşază placa fotografică P în poziţia $A\,Z$, atunci fiecare specie de ioni va marca pe ea un punct, independent de viteza lor iniţială.

Pentru a arăta că ionii cu aceeaşi sarcină specifică sînt focalizaţi pe dreapta AZ, să notăm distanţa ZO cu r_3 iar OP cu r_2. În punctul O, fasciculului îi revine lărgimea $r_1\,\mathrm{d}\vartheta$ iar în punctul E, lărgimea $(r_1 + r_2)\,\mathrm{d}\vartheta$, dacă se face abstracţie de cîmpul magnetic. În realitate, ea este egală cu $r_2\,\mathrm{d}\varphi$ şi deoarece trebuie să compenseze dispersia iniţială, putem scrie :

$$(r_1 + r_2)\,\mathrm{d}\vartheta = r_2\,\mathrm{d}\varphi. \qquad (\mathrm{IV}, 2-1)$$

Este condiţia de focalizare.

Să introducem în această relaţie unghiurile ϑ, φ şi diferenţiala vitezei v. În acest scop, din ecuaţia (III, 1—2) obţinem succesiv :

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \mathrm{tg}\,\vartheta \sim \vartheta = \frac{e}{m} E \frac{l_e}{v^2} = \frac{C_1}{v^2}, \ (C_1, \text{ constantă}),$$

căci sarcina specifică, E şi l_e sînt menţinute constante. De asemenea din relaţiile (III, 1—4) şi (III, 1—4′) rezultă :

$$\varphi = \frac{e}{m} H \frac{l_m}{v} = \frac{C_2}{v},$$

unde produsul mărimilor constante s-a notat cu C_2. Din aceste expresii se obține prin diferențiere:

$$d\vartheta = -2\frac{\vartheta}{v}dv, \quad d\varphi = -\frac{\varphi}{v}dv.$$

Relația (IV, 2—1) ia forma:

$$2r_1\vartheta = r_2(\varphi - 2\vartheta). \qquad (IV, 2-2)$$

Pentru ca focalizarea să aibă loc, unghiul φ trebuie să fie totdeauna mai mare decît 2ϑ. Unghiurile 2ϑ și $(\varphi - 2\vartheta)$ fiind mici, se pot înlocui prin sinusurile lor; atunci relația (IV, 2—2) ne arată că r_1 și r_2 sînt laturile unui triunghi în care a treia latură trebuie să treacă prin Z și să aibă orientarea dată de unghiul 2ϑ; dreapta $A\,Z$ pe care are loc focalizarea este astfel determinată.

3. IZOTOPI

În figura IV—5 sînt redate cîteva spectrograme Aston. Cifrele de pe spectrograme reprezintă rapoarte m/n dintre masele particulelor, raportate la masa oxigenului, egalată cu 16 și numărul n de sarcini electrice elementare. În prima spectrogramă sînt puși în evidență cei doi izotopi ai neonului (de mase 20 și 22). Celelalte linii sînt datorate inevitabilelor impurități provenite din descompunerea grăsimii de pe robinete, din urmele de aer, apă și de mercur de la pompele de vid. Următoarele corespondențe există între ionii cu o singură sarcină pozitivă și masele lor: $CH_3^+ - 15$; $CH_4^+ - 16$; $OH^+ - 17$; $H_2O^+ - 18$; $C_2^+ - 24$; $C_2H^+ - 25$; $C_2H_2^+ - 26$; $C_2H_3^+ - 27$; $C_2H_4^+$ sau CO^+ sau $N_2^+ - 28$; $C_2H_5^+ - 29$; $C_2H_6^+ - 30$; $O_2^+ - 32$. Linia 40 este de raportat la ionul Kr^{++} provenit de la izotopul criptonului de masă 80, cu dublă sarcină electrică pozitivă.

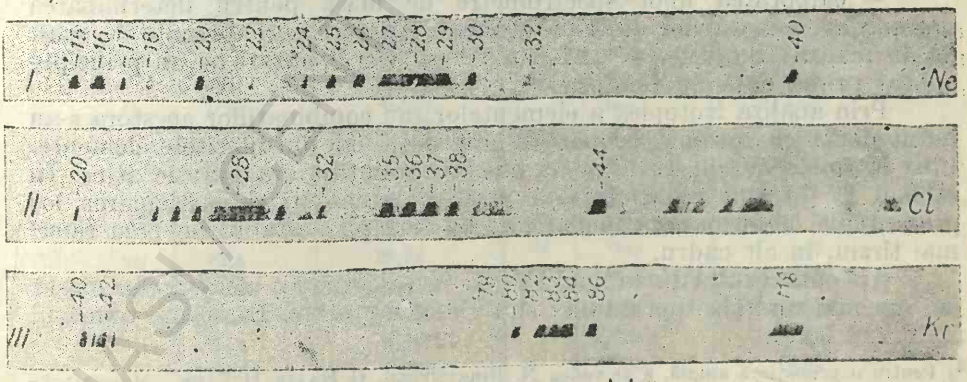


Fig. IV—5. — Spectrograme Aston.

În spectrograma a II-a se văd cei doi izotopi ai clorului, de mase 35 și 37, proveniți de la atomii Cl^+ cu o singură sarcină. Liniile 36 și 38 corespund ionilor HCl^+, care iau naștere din cei doi izotopi. Masa 44 este atribuită ionului CO_2^+.

În ultima spectrogramă apar cei 6 izotopi ai criptonului, de masele 78, 80, 82, 83, 84, 86. Liniile 40 și 42 provin de la izotopii de mase 80 și 84, cu două sarcini electrice pozitive.

Precizia primelor rezultate ajungea la $1^0/_{00}$. Mai tîrziu a putut fi ridicată la $0{,}1^0/_{00}$ și în cele din urmă la $0{,}01^0/_{00}$. Această impresionantă precizie a putut fi atinsă aplicînd așa-numita *metodă a coincidențelor*, prin care masele diferiților atomi pot fi direct comparate între ele. Pentru a schița principiul metodei, să eliminăm viteza v între relațiile (III, 1—2), (III, 1—4) și (III, 1—4'). Rezolvînd în raport cu φ se obține :

$$\varphi = H \sqrt{\frac{e}{m} \frac{l_m^2}{l_e} \frac{\vartheta}{E}}. \qquad \text{(IV, 3—1)}$$

Această relație ne arată că menținînd cîmpul magnetic constant și dînd cîmpului electric valorile E_1 și E_2 pentru care punctele de impact a doi ioni de masele m_1 și m_2 coincid pe placa fotografică (același φ—ϑ) vom avea :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_2}{E_1}. \qquad \text{(IV, 3—2)}$$

Determinarea raportului dintre masele celor doi ioni se reduce astfel la stabilirea raportului dintre cîmpurile electrice care mijlocesc coincidența liniilor spectrale corespunzătoare.

După anii 1920, au fost construite numeroase alte modele de spectrografe și spectrometre de mase, iar tehnicile experimentale au fost mult dezvoltate [1]. Două sînt direcțiile în care au fost realizate mari progrese :

— perfecționarea spectrografelor de mase pentru determinarea exactă a maselor ionilor. La baza realizărilor constructive stau aici lucrările lui Mattauch și Herzog [2] ;

— elaborarea unor spectrometre de masă pentru determinarea procentuală a izotopilor dintr-un element. Aparate perfecționate de acest fel au realizat Bainbridge [3], Bleakney [4] și Nier [5], bazate pe un principiu aplicat prima dată de Dempster [6].

Prin analiza izotopică a elementelor sau combinațiilor acestora s-au putut identifica izotopii și proporțiile lor procentuale din diferitele elemente. Pînă la finele anului 1940, acest obiectiv științific era practic atins. În tabloul IV—1 sînt redați izotopii stabili [7] cunoscuți și participarea lor procentuală la formarea elementelor. La izotopii nestabili ne vom referi mai tîrziu, în alt cadru.

Așa cum rezultă din tabloul IV—1, în majoritatea elementelor există doi sau mai mulți izotopi stabili : sînt elemente mixte. La staniu numărul

---

[1]) Pentru o prezentare amplă, a se vedea N. Birkenfeld, G. Haase, H. Zahn, „Massenspektrometrische Isotopenanalyse", Berlin, 1969.
[2]) J. Mattauch, R.F.K. Herzog, *Z. Phys.*, **89**, 786 (1934).
[3]) K. T. Bainbridge, *Phys. Rev.*, **32**, 847 (1932).
[4]) W. Bleakney, *Phys. Rev.*, **35**, 1180 (1930).
[5]) A. O. Nier, *Phys. Rev.*, **49**, 272 (1936) ; „Advances in Mass Spectrometry", London, 1959.
[6]) A. J. Dempster, *Phys. Rev.*, **11**, 316 (1918) ; **18**, 415 (1921).
[7]) N. Birkenfeld, G. Haase, H. Zahn, loc. cit., p. 296.

TABLOUL IV—1

Izotopi stabili

Număr de ordine	Izotopi	Compoziția procentuală	Număr de ordine	Izotopi	Compoziția procentuală
1	^{1}H	99,9855		^{50}Ti	5,25
	^{2}H	0,0145	23	^{50}V	0,24
2	^{3}He	0,000137		^{51}V	99,76
	^{4}He	99,999863	24	^{50}Cr	4,3452
3	^{6}Li	7,42		^{52}Cr	83,7895
	^{7}Li	92,58		^{53}Cr	9,5006
4	^{9}Be	100		^{54}Cr	2,3647
5	^{10}B	19,905	25	^{55}Mn	100
	^{11}B	80,095	26	^{54}Fe	5,82
6	^{12}C	98,892		^{56}Fe	91,66
	^{13}C	1,108		^{57}Fe	2,19
7	^{14}N	99,6337		^{58}Fe	0,33
	^{15}N	0,3663	27	^{59}Co	100
8	^{16}O	99,7587	28	^{58}Ni	67,76
	^{17}O	0,0374		^{60}Ni	26,16
	^{18}O	0,2039		^{61}Ni	1,25
9	^{19}F	100		^{62}Ni	3,66
10	^{20}Ne	90,514		^{64}Ni	1,16
	^{21}Ne	0,266	29	^{63}Cu	69,174
	^{22}Ne	9,220		^{65}Cu	30,826
11	^{23}Na	100	30	^{64}Zn	48,89
12	^{24}Mg	78,992		^{66}Zn	27,81
	^{25}Mg	10,003		^{67}Zn	4,11
	^{26}Mg	11,005		^{68}Zn	18,57
13	^{27}Al	100		^{70}Zn	0,62
14	^{28}Si	92,21	31	^{69}Ga	60,16
	^{29}Si	4,70		^{71}Ga	39,84
	^{30}Si	3,09	32	^{70}Ge	20,52
15	^{31}P	100		^{72}Ge	27,43
16	^{32}S	95,018		^{73}Ge	7,76
	^{33}S	0,750		^{74}Ge	36,54
	^{34}S	4,215		^{76}Ge	7,76
	^{36}S	0,017	33	^{75}As	100
17	^{35}Cl	75,7705	34	^{74}Se	0,87
	^{37}Cl	24,2295		^{76}Se	9,02
18	^{36}Ar	0,337		^{77}Se	7,58
	^{38}Ar	0,063		^{78}Se	23,52
	^{40}Ar	99,600		^{80}Se	49,82
19	^{39}K	93,083		^{82}Se	9,19
	^{40}K	0,012	35	^{79}Br	50,686
	^{41}K	6,905		^{81}Br	49,314
20	^{40}Ca	96,92	36	^{78}Kr	0,354
	^{42}Ca	0,64		^{80}Kr	2,27
	^{43}Ca	0,132		^{82}Kr	11,56
	^{44}Ca	2,13			
	^{46}Ca	0,0032			
	^{48}Ca	0,179			
21	^{45}Sc	100			
22	^{46}Ti	7,99			
	^{47}Ti	7,32			
	^{48}Ti	73,99			
	^{49}Ti	5,46			

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABELUL IV—1 *(continuare)*

Număr de ordine	Izotopi	Compoziția procentuală	Număr de ordine	Izotopi	Compoziția procentuală
	^{83}Kr	11,55		^{117}Sn	7,57
	^{84}Kr	56,90		^{118}Sn	24,01
	^{86}Kr	17,37		^{119}Sn	8,58
37	^{85}Rb	72,15		^{120}Sn	32,97
	^{87}Rb	27,85		^{122}Sn	4,71
38	^{84}Sr	0,560		^{124}Sn	5,98
	^{86}Sr	9,870	51	^{120}Te	0,089
	^{87}Sr	7,035		^{122}Te	2,46
	^{88}Sr	82,535		^{123}Te	0,87
39	^{89}Y	100		^{124}Te	4,61
40	^{90}Zr	51,46		^{125}Te	6,99
	^{91}Zr	11,23	52	^{126}Te	18,71
	^{92}Zr	17,11		^{128}Te	31,79
	^{94}Zr	17,40		^{130}Te	34,49
	^{96}Zr	2,80	53	^{127}J	100
41	^{93}Nb	100	54	^{124}Xe	0,097
42	^{92}Mo	15,84		^{126}Xe	0,090
	^{94}Mo	9,04		^{128}Xe	1,927
	^{95}Mo	15,723		^{129}Xe	26,49
	^{96}Mo	16,53		^{130}Xe	4,078
	^{97}Mo	9,46		^{131}Xe	21,21
	^{98}Mo	23,78		^{132}Xe	26,86
	^{100}Mo	9,63		^{134}Xe	10,41
43	Te			^{136}Xe	8,83
44	^{96}Ru	5,51	55	^{133}Cs	100
	^{98}Ru	1,87	56	^{130}Ba	0,101
	^{99}Ru	12,72		^{132}Ba	0,097
	^{100}Ru	12,62		^{134}Ba	2,42
	^{101}Ru	17,07		^{135}Ba	6,59
	^{102}Ru	31,63		^{136}Ba	7,81
	^{104}Ru	18,58		^{137}Ba	11,32
45	^{103}Rh	100		^{138}Ba	71,66
46	^{102}Pd	0,96	57	^{138}La	0,089
	^{104}Pd	10,97		^{139}La	99,911
	^{105}Pd	22,23	58	^{136}Ce	0,193
	^{106}Pd	27,33		^{138}Ce	0,250
	^{108}Pd	26,71		^{140}Ce	88,48
	^{110}Pd	11,81		^{142}Ce	11,07
47	^{107}Ag	51,830	59	^{141}Pr	100
	^{109}Ag	48,170	60	^{142}Nd	27,11
48	^{106}Cd	1,215		^{143}Nd	12,17
	^{108}Cd	0,875		^{144}Nd	23,85
	^{110}Cd	12,39		^{145}Nd	8,30
	^{111}Cd	12,75		^{146}Nd	17,22
	^{112}Cd	24,07		^{148}Nd	5,73
	^{113}Cd	12,26		^{150}Nd	5,62
	^{114}Cd	28,86	61	Pm	
	^{116}Cd	7,58	62	^{144}Sm	3,09
49	^{113}In	4,28		^{147}Sm	14,97
	^{115}In	95,72		^{148}Sm	11,24
50	^{112}Sn	0,95		^{149}Sm	13,83
	^{114}Sn	0,65			
	^{115}Sn	0,34			
	^{116}Sn	14,24			

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

izotopilor stabili se ridică la zece. Numai 20 de elemente sînt simple, adică formate dintr-un singur fel de atomi. Cu excepţia beriliului,ele au număr de ordine impar. Celelalte elemente cu număr de ordine impar au numai doi izotopi. Excepţie face potasiul, dar din cei trei izotopi cel de masă 40, fiind radioactiv (emite radiaţii β), nu este strict stabil. Elementele cu număr de ordine par prezintă mai frecvent fenomenul de izotopie. Toate aceste regularităţi îşi vor găsi explicaţii mai tîrziu la studiul nucleului atomic.

Deja primele determinări de mase atomice, efectuate de Aston, au arătat că masele atomilor se pot exprima prin numere aproape întregi în raport cu masa oxigenului luată egală cu 16. Acest rezultat este ilustrat, pentru cîteva elemente uşoare, în tabloul IV—2.

TABLOUL IV—2

Greutăţile atomice ale cîtorva izotopi uşori

Heliul	4,00389	Azotul	14,00750
			15,00489
Borul	10,01633	Oxigenul	16,0000
	11,01292		18,00369
Carbonul	12,00398	Fluorul	19,00452
	13,00761		

În notaţiile curente, diferenţa dintre ponderile atomice şi cele rotunjite la numerele întregi corespunzătoare se neglijează. Numerele întregi astfel rezultate se numesc *numere de masă*. În tabloul IV—1 izotopii sînt caracterizaţi prin numerele de masă, scrise sus în stînga simbolurilor.

Greutăţile atomice determinate prin metode chimice sînt medii ale maselor izotopilor constituenţi. Această observaţie este valabilă şi pentru oxigen care conţine în afară de izotopul predominant de masă 16 şi izotopii de masă 17 şi 18 în proporţii de aproximativ 0,04 şi 0,20 procente. Greutatea atomică a oxigenului gazos în scara mas-spectrografică este astfel 16,0044 care în sistemul chimic este luată egală cu 16. De aici urmează că pentru a converti valorile maselor atomice determinate mas-spectrografic în ponderi atomice chimice, ele trebuie împărţite prin 16,0044/16, adică prin 1,00027. Spre exemplu, convertind masele spectroscopice ale izotopilor clorului în mase atomice chimice şi ţinînd seamă de participarea lor procentuală la formarea clorului gazos (tabloul IV—1) se calculează o masă atomică chimică egală cu 35,47 în bun acord cu cea determinată pe cale chimică, egală cu 35,45.

Au fost propuse şi alte elemente de referinţă, pentru raportarea greutăţilor atomice[1]. O largă adeziune a întrunit izotopul ^{12}C, căruia i s-a atribuit greutatea atomică 12. Scala ^{12}C a fost adoptată de IUPAC în 1961 şi stă la baza tabelelor internaţionale de greutăţi atomice din 1961 şi 1969. În noua scală, ponderea atomică a oxigenului este egală cu 15,9994.

---

[1]) E. Wickers, *Chemistry*, **37**, 12 (1964).

Schimbările intervenite în ponderile atomice ale elementelor sînt mici şi nu afectează datele din tabloul IV—1.

Din tabloul IV—1 se poate vedea că elemente ca argonul şi sulful, argonul şi calciul au izotopi de aceeaşi masă atomică. Asemenea forme izotopice au fost numite de Stewart (în 1918) *izobare* (de la cuvintele greceşti isos, aceeaşi şi baros, greutate). Fenomenul este deosebit de răspîndit, cum vom vedea, printre radioelemente.

În ultimele decenii spectrometria de mase şi-a lărgit mult cîmpul de aplicaţii. În urma introducerii spectrometriei de masă cu ionizare în cîmp, au putut fi elaborate metode de analiză chimică cantitativă (la amestecuri complicate cum este petrolul), metode de determinare a structurii compuşilor organici, de studiu al cineticii de descompunere a ionilor organici. Rezultatele obţinute sînt de ajuns de bogate pentru a forma cuprinsul unei interesante monografii [1]).

[1]) H. D. Beckey, „Fieldionisation Mass Spectrometry", Berlin, 1971.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

SEPARAREA IZOTOPILOR*)

S-a văzut, din tabloul IV–1, că majoritatea elementelor chimice sînt formate din amestecuri de izotopi stabili, a căror compoziţie, cu puţine excepţii, se menţine constantă în decursul transformărilor fizice şi chimice. Separarea izotopilor constituenţi în stare pură prezintă nu numai o deosebită însemnătate ştiinţifică ci şi o mare importanţă practică. Importanţa sa a crescut mai ales în ultimele decenii de cînd separarea izotopilor din elementele grele este necesară pentru alimentarea reactoarelor atomice.

Pentru separarea izotopilor se folosesc cu precădere proprietăţile care depind de masă. Dar diferenţa procentuală dintre masele izotopilor este în cele mai multe cazuri mică, ceea ce face dificile operaţiile de separare. Numai elementele uşoare oferă condiţii favorabile pentru separare. Astfel, în cazul hidrogenului, diferenţa dintre masa izotopului greu (^{2}H sau D) şi a celui uşor (^{1}H) este de 100 %. Dar deja la izotopii carbonului (^{13}C şi ^{12}C) această diferenţă se reduce la 8,35 %, pentru ca la izotopii uraniului (^{238}U şi ^{235}U) ea să coboare la 1,2 %.

În caracterizarea metodelor de separare un rol important revine aşa-numitului coeficient sau factor de separare. Pentru a-l defini să considerăm un amestec de doi izotopi în care numărul iniţial de atomi (sau atomi-gram) din izotopul uşor este n_1^0 iar din cel greu n_1^0. Fie n_1 şi n_2 cantităţile corespunzătoare după o separare care a îmbogăţit amestecul în izotopul uşor. Coeficientul de separare q este atunci dat de relaţia:

$$q = \frac{n_1/n_2}{n_1^0/n_2^0}.$$

În locul numărului de atomi se pot introduce fracţiunile molare x_1^0, x_2^0 şi x_1, x_2 definite prin egalitatea:

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}.$$

*) La prima lectură se poate trece peste acest capitol.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se obţine în cazul considerat :

$$q = \frac{x_1/x_2}{x_1^0/x_2^0},$$

cu observarea egalităţilor evidente :

$$x_1^0 + x_2^0 = 1, \quad x_1 + x_2 = 1.$$

Dacă procesul de separare este format din ν procese parţiale identice, atunci coeficientul de separare total Q este :

$$Q = q^\nu.$$

Spre exemplu, în clorul gazos, izotopul uşor ^{35}Cl se găseşte în proporţie de 75,4 % iar ^{37}Cl de 24,6 %. Coeficientul de separare necesar pentru ca izotopul uşor 35 să ajungă la 90 % devine :

$$\frac{90/10}{75{,}4/24{,}6} = \frac{9}{3{,}06} \sim 3.$$

Dacă acest rezultat s-a obţinut în trei procese parţiale identice, atunci coeficientul de separare al unui singur proces este $\sqrt[3]{3}$, adică egal cu 1,442.

1. METODA DIFUZIEI

Se bazează pe aplicarea legii lui Graham, conform căreia, la temperatură constantă, vitezele v_1 şi v_2 cu care două gaze difuzează prin pereţii poroşi sînt invers proporţionale cu rădăcina pătrată a maselor particulelor constituente, m_1, m_2 :

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Particulele izotopului uşor vor străbate deci mai repede pereţii poroşi decît particulele izotopilor grei. Pentru ca legea să fie respectată, porii materialului trebuie să fie mici în comparaţie cu liberul parcurs mijlociu al particulelor.

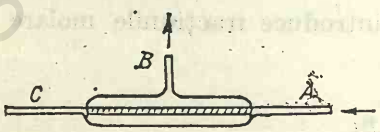


Fig. V—1. — Celulă de separare.

Principiul a fost aplicat pentru prima dată de Aston la separarea izotopilor de neon. Gazul era trecut prin celula de separare (fig. V—1) formată dintr-un tub axial de porţelan poros prins într-un manşon în

care se concentra într-o mică proporție izotopul ușor, de unde trecea mai departe în altă celulă.

Aston a reușit astfel să fracționeze o masă inițială de neon în două porțiuni : una bogată în izotopul greu, cealaltă în izotopul ușor. Eficiența unei asemenea celule este redusă deoarece după un scurt parcurs prin tubul poros, gazul din tub se îmbogățește în izotopul greu ceea ce face ca spre extremitatea stîngă C a tubului, compoziția gazului care difuzează să fie prea puțin diferită de compoziția sa inițială din partea dreaptă A.

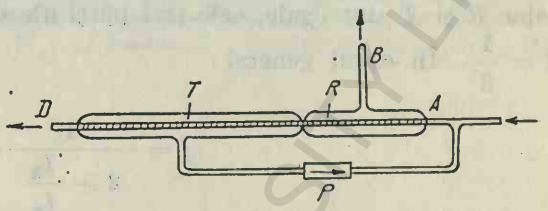


Fig. V—2. — Celulă de separare îmbunătățită.

Separarea prin difuzie a atins o mare eficiență prin procedeul aplicat de Hertz [1]. Procedeul constă în utilizarea unor baterii (cascade) formate din mai multe zeci de celule în care circulația gazului este asigurată cu ajutorul unor pompe adecvate. Pentru înlăturarea neajunsului semnalat mai înainte, celula de separare este împărțită în două părți (fig. V—2). În celula vecină, prin B, este mînată numai porțiunea de gaz, bogată în izotopul ușor, care a difuzat prin R. Cealaltă porțiune care difuzează prin T este adusă în circuitul gazos, la capătul A, cu ajutorul pompei P, pentru a fi supusă din nou operației de separare.

În figura V—3 este schițată o baterie formată din trei celule de separare. Gazul care conține o proporție mare de izotop ușor se adună în balonul V_u iar cel cu proporția mare de izotop greu, în balonul V_g. Tubul din stînga balonului V_g servește la reglarea vitezei gazului. Funcționarea sistemului se înțelege ușor urmărind sensul săgeților. Compoziția amestecului de izotopi variază pînă se stabilește o stare staționară cînd compoziția amestecului primit de celulă de la celulele vecine devine egală cu compoziția amestecului transmis de această celulă vecinelor sale.

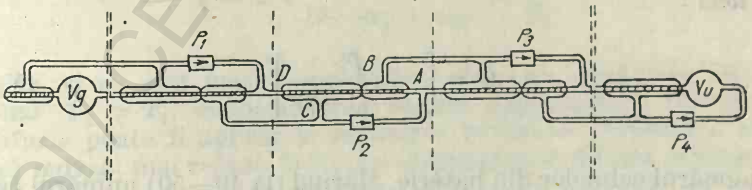


Fig. V—3. Baterie de celule de separare.

Conform ecuației de mai înainte, coeficientul total de separare Q al unei cascade formată din ν elemente :

$$Q = q^{\nu}$$

[1]) G. Hertz, *Z. Physik.*, **79**, 108 (1932).

se poate determina cunoscînd coeficientul de separare q al unei singure celule. Valoarea acestuia depinde de fracţiunea f care difuzează prin tubul poros (fig. V—1). Dacă lungimile tuburilor R, T sînt egale, atunci $f = \frac{1}{3}$. Într-adevăr, gazul care intră în celula de separare se împarte în trei părţi. O parte difuzează prin R şi este pompată prin B în celula vecină din dreapta şi altă parte difuzează prin T şi este pompată înapoi în aceeaşi celulă, iar a treia parte trece prin D în celula vecină din stînga. Cînd lungimile tuburilor R şi T sînt egale, cele trei părţi ale curentului gazos sînt egale şi $f = \frac{1}{3}$. În cazul general:

$$f = \frac{1}{2 + \frac{l_R}{l_T}},$$

unde l_R şi l_T sînt lungimile celor două tuburi R, T. Cînd acestea sînt egale, regăsim egalitatea $f = \frac{1}{3}$.

Pentru deducerea coeficientului de separare al unei singure celule, Hertz a stabilit relaţia:

$$q = \frac{}{1 - (1 - f)^{\mu}}, \qquad (V, 1—1)$$

în care:

$$\mu = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}},$$

m_1 şi m_2 fiind masele celor doi izotopi. Coeficientul de separare al bateriei devine deci:

$$Q = \left[\frac{f^{\mu}}{1-(1-f)^{\mu}}\right]^{\nu} \qquad (V, 1—2)$$

ν fiind numărul celulelor din baterie. Mărind (la 40—50) numărul celulelor se poate ajunge la un factor de separare considerabil şi la o mare eficienţă a bateriei.

Metoda descrisă a fost utilizată la separarea izotopilor hidrogenului, neonului, argonului, azotului, oxigenului. Deşi în cazul uraniului μ diferă foarte puţin de unitate, metoda difuziei este aplicată cu succes la îmbogăţirea uraniului în izotopul cu număr de masă 235, pentru reactoarele atomice. În acest scop, se utilizează pentru difuzie hexafluorură de uraniu, material poros special şi baterii cu multe etaje.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. METODA TERMODIFUZIEI

Teoria termodifuziei va fi prezentată în cadrul teoriei cinetice a gazelor. Aici vom menționa pe scurt doar fenomenul și cîteva formule necesare pentru descrierea separării izotopilor prin termodifuzie.

Să considerăm un amestec gazos binar cum ar fi $CO_2 + H_2$ închis într-un recipient cilindric (fig. V—4) ale cărui capete sînt menținute la temperaturi diferite ($T_2 > T_1$). Experiența arată că după un anumit timp, cînd sistemul intră în regim staționar, se produce un proces de desamestecare a gazelor : gazul ușor (H_2) se concentrează spre capătul cald, iar

Fig. V—4.—Recipient cilindric.

gazul mai greu spre capătul rece al tubului. Diferența $(x_1)_{T_2} - (x_1)_{T_1}$ dintre fracțiunile molare ale unuia din gaze (spre exemplu din cel ușor) care corespund la regiuni de temperaturile T_2 și T_1, este dată de relația :

$$(x_1)_{T_2} - (x_1)_{T_1} = k \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (V, 2-1)$$

Constanta k se numește *coeficient de termodifuzie.*

Coeficientul de separare se obține din formula [1]) :

$$q = 1 + \frac{2}{3} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \ln \frac{T_2}{T_1}, \qquad (V, 2-2)$$

în care m_1 și m_2 sînt masele moleculare ale celor două gaze ($m_1 > m_2$). Menținînd $T_2 > T_1$, coeficientul q devine supraunitar : fenomenul de termodifuzie poate fi aplicat la separarea izotopilor. Separarea realizată este însă redusă, mai redusă decît cea obținută prin difuzia ordinară.

Pentru a mări eficiența metodei, Clusius și Dickel [2]) au combinat termodifuzia cu convecția termică, gazul cald fiind transportat în direcția opusă transportului de gaz rece. În felul acesta efectul de separare datorat termodifuziei este mult amplificat. Dispozitivul utilizat constă dintr-un tub cilindric (o coloană de 1—36 m lungime) în a cărui axă, o sîrmă metalică încălzită electric (la peste 500°C) formează suprafața caldă. Pereții

---

[1]) E. V. Spolski, „Fizica atomică", I, traducere din l. rusă, București, 1952, p. 66.
[2]) K. Clusius, G. Dickel, *Naturwiss.*, 26, 546 (1938).

tubului formează suprafața rece (fig. V—5). Între cele două suprafețe, amestecul de izotopi este supus separării prin termodifuzie. Totodată, în urma convecției termice, gazul din regiunea centrală caldă se ridică în sus, transportînd izotopul ușor la capătul superior al coloanei. În regiunea rece, din vecinătatea peretelui, gazul cade în jos, transportînd izotopul greu spre capătul inferior al coloanei. Ca efect al celor două acțiuni simultane, izotopul ușor se concentrează spre capătul de sus al coloanei, iar cel greu, spre cel de jos.

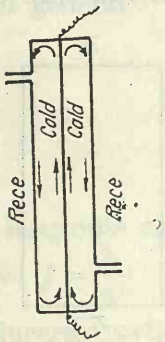


Fig. V—5. — Schema tubului Clusius.

Calculul coeficientului de separare al tubului lui Clusius este dificil. În funcție de lungimea l a tubului, se găsește [1]):

$$q = e^{kl}, \qquad (V, 2—3)$$

în care k este o constantă proporțională cu expresia :

$$\frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Mărimile : m_1, m_2 și T_1, T_2 au semnificările de mai înainte. Utilizînd baterii de tuburi, factorul de separare se amplifică corespunzător.

Pentru separarea izotopilor clorului, Clusius și Dickel au folosit HCl care este format dintr-un amestec de ^{35}Cl H și ^{37}Cl H. Cu ajutorul unei baterii constituită din 5 tuburi (de 6 — 8 m lungime fiecare și 8,4 mm diametru) s-a putut obține o fracțiune grea de HCl cu un conținut de 99,4 % din izotopul ^{37}Cl și o fracțiune ușoară cu 96,6 % izotop ^{35}Cl.

Pentru compararea metodei descrise cu metoda de difuzie sub raportul eficienței, menționăm că un tub de separare de 1 m lungime, cu firul central încălzit la 1200 — 1700°C produce aceeași separare ca o baterie formată din 12 celule de difuzie.

3. METODA GRAVITAȚIONALĂ ȘI A CENTRIFUGĂRII

Metoda gravitațională se bazează pe variația numărului de molecule pe cm^3, n, dintr-o coloană verticală de gaz, cu înălțimea h. Acest număr este dat de relația :

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}},$$

[1]) H. Taylor, S. Glasstone, „An Treatise on physical Chemistry", I, New York, 1942, p. 64.

n_0 fiind numărul de molecule la o înălțime egală cu zero, M ponderea moleculară a gazului iar g, accelerația gravitațională. Celelalte mărimi au semnificările cunoscute.

Pentru un gaz format din doi izotopi, putem scrie consecutiv:

$$n_1 = n_{10}\, e^{-\frac{M_1 g h}{RT}}, \quad n_2 = n_{20}\, e^{-\frac{M_2 g h}{RT}},$$

n_1, n_{10} și M_1 raportîndu-se la izotopul ușor iar n_2, n_{20} și M_2, la izotopul greu. Factorul de separare, la o înălțime h, ia forma:

$$q = \frac{n_1/n_{10}}{n_2/n_{20}} = e^{-\frac{(M_1 - M_2) g h}{RT}} \qquad (V,3-1)$$

Relația, dedusă deja de Lindemann și Aston [1]), ne arată că diferența $M_1 - M_2$ și cîmpul gravitațional fiind mici, metoda nu poate avea importanță practică.

Un cîmp de forțe puternic, eficace pentru separarea izotopilor, se poate realiza cu ajutorul centrifugelor de mare turație. În centrifugă viteza de mișcare și cîmpul centrifugal variază de la centrul la periferia acesteia. Într-un gaz format din doi izotopi, presiunea parțială elementară dp_1 care solicită masa izotopului ușor, cuprinsă în inelul cilindric elementar la distanțele r și $r + dr$ de la axul centrifugei este:

$$dp_1 = \frac{\rho_1 v^2}{r}\, dr = \rho_1 \omega^2 r\, dr = \frac{M_1 p_1 \omega^2 r}{RT}\, dr$$

sau:

$$d \ln p_1 = \frac{M_1 \omega^2 r}{RT}\, dr,$$

unde ω reprezintă viteza unghiulară. Integrînd, de la axul centrifugei (unde $r = 0$) pînă la distanța r de la acesta, rezultă:

$$\ln \frac{p_1}{p_{10}} = \frac{M_1 \omega^2 r^2}{2RT}, \quad p_1 = p_{10}\, e^{\frac{M_1 \omega^2 r^2}{2RT}},$$

p_{10} fiind presiunea izotopului pentru $r = 0$. În locul presiunilor p_1 și p_{10} se poate introduce numărul de molecule n_1 și n_{10}:

$$n_1 = n_{10}\, e^{\frac{M_1 \omega^2 r^2}{2RT}}.$$

O ecuație identică se poate scrie pentru izotopul greu:

$$n_2 = n_{20}\, e^{\frac{M_2 \omega^2 r^2}{2RT}}.$$

[1]) F. A. Lindemann, F. W. Aston, *Phil. Mag.*, 37, 530 (1919).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru factorul de separare al izotopului greu se obține astfel expresia :

$$q = \frac{n_2/n_{20}}{n_1/n_{10}} = e^{\frac{(M_2 - M_1)\omega^2 r^2}{2RT}} \qquad (V, 3-2)$$

Gradul de separare crește cu turația centrifugei și cu distanța de la axul acesteia atingînd valoarea maximă la pereții centrifugei. De remarcat că factorul de separare fiind o funcție de diferență $M_2 - M_1$, nu depinde de combinația chimică a elementului supusă centrifugării. Totodată dependența acestuia de diferența $M_2 - M_1$ face ca metoda să ofere condiții deosebit de favorabile pentru separarea izotopilor din elementele grele. Din această cauză este aplicat pe scară industrială la separarea izotopilor de uraniu.

După cum rezultă din ecuația (V, 3—2) coeficientul de separare depinde simțitor de temperatură și crește cînd temperatura scade.

4. METODA EVAPORĂRII ȘI DISTILĂRII

Ambele metode se bazează pe proprietatea particulelor identice — atomi, molecule — de a se evapora de pe suprafețe cu viteze invers proporționale cu rădăcina pătrată a maselor lor.

Condensînd imediat particulele evaporate și oprindu-le astfel să se întoarcă la suprafața de evaporare, produsul de condensare va conține un mic surplus de izotop ușor. Repetînd operația se pot obține unele fracțiuni sensibil îmbogățite în izotopul ușor, altele în izotopul greu. Metoda evaporării a fost utilizată de Brønsted și Hevesy [1]) pentru a obține o separare parțială a izotopilor mercurului și ai clorului. Aceeași metodă a mai fost aplicată la îmbogățirea izotopilor potasiului [2]) și zincului [3]).

Tot ca o consecință a diferenței vitezelor de evaporare, tensiunea de vapori a izotopului ușor sau a compusului care conține izotopul ușor din vaporii în echilibru cu lichidul corespunzător este superioară tensiunii de vapori a izotopului greu sau a compusului care-l conține. O separare parțială de izotopi prin distilare normală este astfel posibilă. Eficiența metodei depinde de raportul dintre tensiunile de vapori ale particulelor izotope, atingînd valori mai mari la temperaturi joase. Metoda se dovedește aplicabilă îndeosebi la tratarea lichidelor formate din particule ușoare.

Prin rectificarea neonului, la temperaturi apropiate de punctul triplu, Keesom și van Dijk [4]) au putut obține fracțiuni cu greutăți atomice egale cu 20,091 și 20,574 din neon normal de greutate atomică egală cu

---

[1]) J. N. Brønsted, G. Hevesy, *Z. phys. Chem.*, **99**, 189 (1923).
[2]) G. Hevesy, Logstrup, *Z. anorg. Chem.*, **171**, 1(1928).
[3]) A. S. Egerton, W. B. Lec, *Proc. Roy. Soc.*, **A 103**, 496 (1923).
[4]) W. H. Keesom, H. van Dijk, *Proc. K. Akad. Wetensch, Amsterdam*, **34**, 42 (1931); **37**, 615 (1934).

20,183. Tot prin rectificare, Smith [1]) a obținut neon de greutate atomică 21,187. Prin distilarea hidrogenului lichid, Urey [2]) a ajuns la primele indicii despre existența deuteriului.

Lewis și Cornish [3]) au arătat că prin distilare fracționată se produc mici schimbări în densitatea apei, datorită schimbării raportului dintre izotopii oxigenului. Utilizînd coloane de fracționare eficiente, Urey și Huffmann [4]) au obținut apă cu un conținut de 0,85 procente $H_2{}^{18}O$.

Metodele evaporării și distilării au doar o importanță științifică.

5. METODA ELECTROMAGNETICĂ

Este o aplicație directă a spectrometrului de mase. Dacă în locul plăcii fotografice din figura IV —4 se găsește un sistem de fante în spatele cărora sînt așezate dispozitive de prindere, în ele se vor aduna izotopii puri. Deoarece fasciculele de ioni au intensități mici (în general de ordinul a 10^{-8} amperi), cantitățile separabile sînt foarte reduse (de ordinul miimilor de microgram). Metoda este aplicabilă cînd sînt suficiente cantitățile mici de izotopi.

Metoda a fost aplicată de Oliphant și colaboratorii [5]), de Smythe și colaboratorii [6]) la izolarea izotopilor ^6Li și ^7Li, ^{10}B și ^{11}B, ^{12}C. Pentru experiențele de dezintegrare, cantitățile de izotopi separate (între 2 și 200 μg) sînt suficiente. Pentru cerințele chimiei metoda are însă o însemnătate redusă.

6. METODA REACȚIILOR CHIMICE DE SCHIMB

Considerații de mecanică statistică arată că din punct de vedere chimic există mici diferențe — diferențe izotopice — între proprietățile izotopilor din același element. Astfel, între amoniacul gazos și o soluție concentrată de azotat de amoniu, spre exemplu, are loc reacția de schimb izotopic :

$$^{15}NH_3\,(gaz) + {}^{14}NH_4^+\,(soluție) \rightleftarrows {}^{14}NH_3(gaz) + {}^{15}NH_4^+\,(soluție).$$

Dacă însușirile chimice ale celor doi izotopi ar fi identice, constanta de echilibru K a acestei reacții, definită prin expresia :

$$\frac{[^{14}NH_3]\,(gaz)\,[^{15}NH_4^+]\,(soluție)}{[^{15}NH_3]\,(gaz)\,[^{14}NH_4^+]\,(soluție)} = K,$$

---

[1]) E. R. Smith, *J. Chem. Phys.*, **2**, 298 (1934).
[2]) H. C. Urey et alii, *Phys. Rev.*, **39**, 164, 864 (1931); **40**, 1 (1932).
[3]) G. N. Lewis, R. E. Cornish, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2616 (1933).
[4]) J. R. Huffmann, H. C. Urey, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 531 (1937).
[5]) M. L. Oliphant, E. S. Shire, B. M. Crowther, *Proc. Roy. Soc.*, **A, 146**, 922 (1934).
[6]) W. R. Smythe, L. H. Raumbaugh, S. S. West, *Phys. Rev.*, **45**, 724 (1934).
L. H. Raumbaugh, L. R. Hofstad, *Phys. Rev.*, **50**, 681 (1936).
W. R. Smythe, A. Haummerdinger, *Phys. Rev.*, **57**, 178, 1052 (1937).

în care cantităţile din paranteze reprezintă concentraţii de echilibru, ar trebui să fie egală cu unitatea. În realitate ea este egală cu 1,033. Scriind expresia sub forma :

$$\frac{\dfrac{[^{15}NH_4^+]}{[^{14}NH_4^+]}\ \text{(soluţie)}}{\dfrac{[^{15}NH_3]}{[^{14}NH_3]}\ \text{(gaz)}} = K,$$

se vede imediat că izotopul greu al azotului are tendinţa să se concentreze în soluţie ($K > 1$). Reacţia de schimb izotopic de mai sus poate fi deci pusă la baza unei metode de separare a izotopilor azotului, al cărei coeficient de separare q este egal cu constanta de echilibru K a reacţiei :

$$q = K. \qquad \text{(V, 6—1)}$$

În tabloul V—1 sînt date constantele de echilibru (factorii de separare) pentru cîteva reacţii de schimb izotopic,

TABLOUL V — 1

Factorii de separare pentru reacţii de schimb izotopic

Temperatura 25°C

Reacţii de schimb în fază gazoasă :

1.	$^{13}CO + {}^{12}CO_2 \rightleftarrows {}^{12}CO + {}^{13}CO_2$	$K = 1{,}086$
2.	$1/2C^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows 1/2C^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$	$= 1{,}0548$
3.	$1/2S^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows 1/2S^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$	$= 1{,}0289$
4.	$^6LiH + {}^7Li \rightleftarrows {}^7LiH + {}^6Li$	$= 1{,}025$
5.	$1/2{}^{16}O_2 + H_2{}^{18}O \rightleftarrows 1/2{}^{18}O_2 + H_2{}^{16}O$	$= 1{,}020$
6.	$1/2{}^{14}N_2 + {}^{15}NO \rightleftarrows 1/2{}^{15}N_2 + {}^{14}NO$	$= 1{,}015$

Reacţii de schimb între două faze :

7.	$^{15}NH_3(g) + {}^{14}NH_4^+\,(sol) \rightleftarrows {}^{14}NH_3(g) + 15NH_4^+\,(sol)$	$K = 1{,}033$
8.	$H^{12}CN(g) + {}^{13}CN^-(sol) \rightleftarrows H^{13}CN(g) + {}^{12}CN(sol)$	$1{,}026$
9.	$^{31}SO_2(g) + H^{32}SO_3^-(sol) \rightleftarrows {}^{32}SO_2(g) + H^{34}SO_3^-(sol)$	$1{,}012$

atît în sisteme omogene gazoase cît şi în sisteme formate din două faze : gaz-soluţie. Factorii de separare sînt în general mici. Pentru aplicaţii practice, efectul de separare trebuie mărit prin utilizare de coloane, care echivalează cu mai multe unităţi de schimb. Factorul de separare se amplifică atunci corespunzător. Dacă coloana echivalează cu n unităţi, factorul de separare Q ajunge egal cu q^n.

Metoda, transpusă în cascade, a fost utilizată cu succes de Urey [1] şi colaboratorii săi pentru concentrarea izotopului ^{15}N (prin reacţia 7) şi ^{13}C (prin reacţia 8). Pe scară mai mică, metoda a fost aplicată la separarea izotopilor de sulf.

---

[1] H. C. Urey, Huffmann, N. G. Thode, Fox, *J. Chem. Phys.*, **5**, 856 (1937).
N. H. Thode, H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **7**, 34 (1939).
C. A. Hutchison, D. W. Stewart, H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, **8**, 532 (1940).

BCU CLUJ - BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

7. SEPARAREA PRIN ELECTROLIZĂ

Washburn și Urey [1]) au arătat că prin electroliza soluțiilor apoase, apa se îmbogățește în hidrogenul greu — în deuteriu D_2 — în timp ce hidrogenul gazos care se degajă se îmbogățește în hidrogenul ușor H_2. Lewis și colaboratorii [2]) au demonstrat apoi că prin electroliză prelungită se poate izola deuteriu pur. Practic, se obține prin electroliză apa grea D_2O aproape pură, cu un conținut de peste 99,9%.

Sînt descrise mai multe procedee de fabricare a apei grele prin electroliză. În procedeele cele mai frecvente se supun electrolizei soluții 0,5 m de NaOH, care se prelungește pînă ce soluția se reduce la 1/5—1/10 din volumul său inițial. Ca electrode se pot utiliza diferite metale dar nichelul și fierul sînt printre cele mai des întîlnite.

Factorul de separare depinde de natura electrodelor și de condițiile de electroliză (concentrația soluțiilor, supratensiunea aplicată, temperatură). În soluții 0,5 m de KOH, factorul de separare variază pentru electrode de fier între 6,9 și 7,6 iar pentru cel de nichel se reduce la 5,5.

În tabloul V—2 se redă concentrarea deuteriului prin electroliză [3]). Electrolitul concentrat este neutralizat cu CO_2, distilat pentru a îndepărta carbonatul de sodiu și supus în continuare electrolizei, după ce a fost adus la concentrație 0,5 m în NaOH. După a treia fază hidrogenul degajat conține un procent important de D_2 care se recuperează prin ardere, iar apa rezultată se adaugă soluției de electrolizat.

TABLOUL V—2

Concentrarea deuteriului

Faza	Volumul soluției electrolizate, l	Conținutul de D_2 în reziduuri, %
1	2 300	0,03
2	340	0,5
3	52	2,5
4	10	8,0
5	2	30,0
6	0,42	93,0
7	0,08	99,0

Metoda electrolizei a fost extinsă de asemenea la separarea izotopilor altor elemente : a ^6Li de ^7Li, a ^{18}O. Factorii de separare sînt însă mici în aceste cazuri. Importanță industrială are metoda electrolitică numai pentru obținerea apei grele. Consumul de electricitate fiind mare, procedeul se poate aplica în țări în care energia electrică este ieftină.

---

[1]) E. W. Washburn, H. C. Urey, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **18**, 493 (1932).
[2]) G. N. Lewis, *J. Amer Chem. Soc.*,**55** , 1927 (1933).
G. N. Lewis, R. T. Macdonald, *J. Amer Chem. Soc.*, **55**, 3058 (1933); *J. Chem. Phys.*, **1**, 341 (1933).
[3]) H. S. Taylor, H. Eyring, A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **1**, 823 (1933).

Secțiunea a III-a

BAZELE EXPERIMENTALE ALE TEORIILOR ATOMICE MODERNE. MODELUL LUI BOHR

Capitolul VI

BAZELE EXPERIMENTALE ALE MODELELOR ATOMICE MODERNE

În capitolele III și IV au fost prezentate unele dintre însușirile electronilor și ionilor gazoși, produși prin îndepărtarea unuia sau mai multor electroni dintr-un atom sau moleculă. Electronii se dovedesc astfel a fi particule constituente ale atomilor. Deoarece atomii sînt electric-neutri, în constituția lor trebuie să intre și sarcini pozitive,care să compenseze sarcinile electrice negative datorate electronilor. Masa electronilor fiind, pe de altă parte, foarte mică, urmează ca masa atomică să fie concentrată în alte componente ale atomilor, pe care ar putea fi repartizate și sarcinile electrice pozitive aferente. Atomii, departe deci de a fi corpuscule simple, asimilabile unor minuscule sfere materiale rigide, trebuie să posede o structură, o organizare internă caracterizată printr-o așezare anumită a electronilor și sarcinilor electrice pozitive, a centrelor în care sînt concentrate masele lor.

Pentru cercetarea structurii atomilor, deosebit de fecundă s-a dovedit „metoda sondelor", prin care materia se bombardează cu particule animate de viteze mari — electroni, raze α — care, ca adevărate sonde, să poată pătrunde în interiorul atomilor. Din modificările pe care le suferă mișcarea acestor particule — sonde — la trecerea prin materie se pot trage concluzii privitoare la structura atomilor.

Spectrele optice ale atomilor și de raze X furnizează de asemenea date prețioase despre structura atomilor și fenomenele care se petrec în interiorul lor.

Prezentarea rezultatelor obținute prin metoda sondelor și a regularităților caracteristice spectrelor atomice formează obiectul acestui capitol.

1. DIFUZIA ELECTRONILOR

Pentru explorarea structurii atomilor, Lenard a utilizat electroni de diferite viteze proveniți din raze catodice. Intensitatea fasciculului de electroni scade cînd acesta străbate materia. Legea după care descrește intensitatea fasciculelor formate din raze catodice paralele se poate stabili ușor.

Fie N numărul electronilor din fasciculul de raze paralele care cad pe un strat de materie de 1 cm^2; fie dN numărul electronilor îndepărtați din fascicul după ce acesta străbate distanța dx din strat. Îndepărtarea electronilor este cauzată de zonele impenetrabile din atomii care le stau în cale. Dacă a este suma acestor părți dintr-o secțiune de 1 cm^2 normală pe direcția fasciculului și de grosime egală cu unitatea (1 cm), atunci adx este fracțiu-

nea impenetrabilă pentru electroni din suprafaţa şi grosimea considerată. Fracţiunea din electronii opriţi este egală cu fracţiunea impenetrabilă din suprafaţa de impact :

$$\frac{dN}{N} = -a\,dx.$$

Semnul minus convine fiindcă dN reprezintă o diminuare a numărului N de electroni.

Integrînd şi ţinînd seamă de condiţiile iniţiale ($N = N_0$ cînd $x = 0$), rezultă :

$$N = N_0\, e^{-ax}. \qquad \text{(VI, 1 — 1)}$$

Cum intensitatea fasciculului I este proporţională cu numărul electronilor, relaţia precedentă mai poate fi scrisă sub forma :

$$I = I_0\, e^{-ax}. \qquad \text{(VI, 1—2)}$$

Măsurînd intensitatea fasciculului I după ce străbate o grosime de strat cunoscută x şi ştiind intensitatea sa iniţială I_0, se poate deduce valoarea constantei a. Experienţa a arătat că a depinde de viteza electronilor şi este proporţională cu densitatea ρ a materiei supusă bombardamentului electronic. Pentru o viteză determinată a electronilor, raportul $\frac{a}{\rho}$ rămîne constant, independent de natura materiei.

Ca principal rezultat, permeabilitatea materiei pentru electronii în mişcare se dovedeşte a fi cu mult mai mare decît cea aşteptată după teoria cinetică a gazelor : constanta a este corespunzător mult mai mică. Astfel, pentru o viteză a electronilor egală cu $0{,}9c$ (c, viteza luminii) Lenard a găsit un raport $\frac{a}{\rho} = 6$ cm²/g. Pentru azot, în condiţii normale de presiune şi temperatură, densitatea ρ fiind 0,00125 g/cm³, a devine egal cu 0,0075 cm². După teoria cinetică a gazelor raza atomului de azot este de $1{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm. Să evaluăm în lumina acestei teorii suprafaţa impenetrabilă datorată atomilor dintr-un cub cu secţiunea de 1 cm² pentru un fascicul de electroni normal pe faţa cubului. Numărul atomilor este de $2 \times \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{22\,410}$ şi fiecare blocînd în medie $1/2 \times 3{,}14 \times 1{,}9^2 \times 10^{-16}$ cm² din suprafaţă, se obţine ca valoare teoretică pentru a : $3 \cdot 10^4$ cm². Secţiunea din atom impermeabilă pentru electroni (0,0075 cm²) este în realitate de $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ ori mai mică decît cea dedusă din teoria cinetică a gazelor. Materia ocupă deci în sfera atomică cu raza de ordinul 10^{-8} cm un volum foarte redus, atît de redus încît, pentru a folosi chiar concluzia lui Lenard, un metru cub de platină ar putea încăpea într-un milimetru cub, dacă s-ar putea opera condensarea fără să rămînă goluri.

2. DIFUZIA PARTICULELOR α PRIN MATERIE

Cu mult mai bogată în rezultate s-a dovedit difuzia particulelor α prin materie, metodă utilizată cu deplin succes de Rutherford [1]) şi colaboratorii săi. Particulele α sînt emise de numeroase substanţe radioactive (cum este radiul) care pot servi ca surse pentru obţinerea lor. Traiectoriile lor pot fi urmărite în camere Wilson, în care se introduce aer sau un alt gaz, saturat cu vapori de apă. În trecerea lor, particulele ionizează gazul iar pe ionii formaţi se condensează vapori de apă. Traiectoriile particulelor, marcate astfel prin fine picături de apă, pot fi fotografiate.

În fotografia alăturată (fig. VI—1) se pot vedea traiectorii de particule α în camera Wilson. Ele străbat, în mişcări rectilinii, distanţe mari şi multe sfîrşesc prin a suferi deviaţii considerabile.

---

[1]) E. Rutherford, *Phil. Mag.*, (6), **21**, 669 (1911).

Studiul în cîmpuri electrice și magnetice a arătat că particulele α sînt atomi de heliu cu două sarcini electrice pozitive (He^{++}), în urma pierderii celor doi electroni, disponibili. Viteza lor ajunge la 1/15—1/20 din viteza luminii, după natura preparatului radioactiv de la care provin.

În orientarea experiențelor sale și în explicarea rezultatelor obținute, Rutherford s-a condus după concepția că un atom trebuie să constea dintr-un nucleu încărcat electric pozitiv, foarte mic comparativ cu dimensiunile atomului în care este concentrată practic întreaga sa masă. În

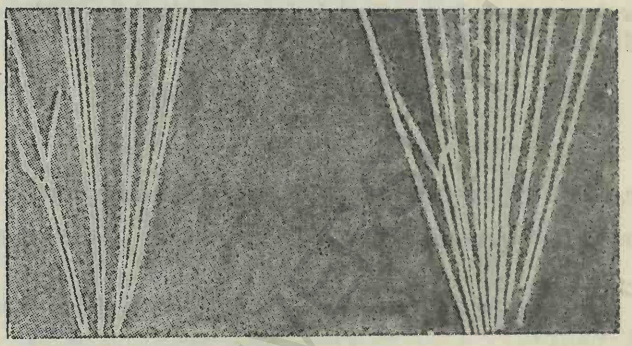


Fig. VI—1. — Particule α în camera Wilson.

jurul nucleului se mișcă electronii, formînd învelișul electronic, al căror număr este determinat de condiția ca suma sarcinilor lor electrice să fie egală cu sarcina pozitivă a nucleului.

Particulele α fiind de 7 320 ori mai grele decît electronii, pătrund în învelișul electronic fără a fi sensibil influențate. Dacă însă o astfel de particulă ajunge în apropierea nucleului atomic, mult mai greu decît ea, pe care este concentrată puternic o sarcină electrică pozitivă, atunci traiectoria sa suferă o sensibilă deviație. În interacțiile dintre particulele α și materie, este presupusă deplina valabilitate a legilor din electrostatică și din mecanica clasică.

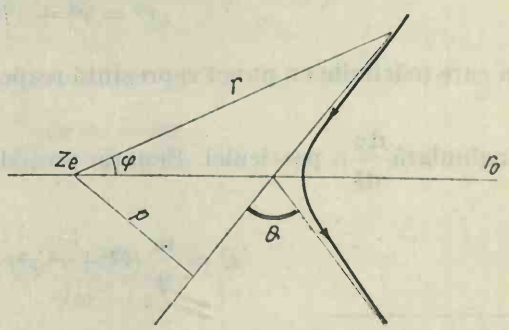


Fig. VI—2.—Traiectoria particulelor α.

Pe baza acestor premise Rutherford a dezvoltat teoria cantitativă a difuziei particulelor α prin materie. Concordanța dintre rezultatele experimentale și datele teoretice bazate pe aceste premise ar constitui, firește, confirmarea premiselor înseși. În figura VI—2 este reprezentată

traiectoria unei particule α de masă m în cîmpul unui nucleu care posedă Z sarcini electrice pozitive. Nucleul fiind mult mai greu decît particulele α îl vom presupune imobil *). Raportînd mişcarea la coordonatele polare r, φ, deviaţia particulei este dată de unghiul ϑ. Distanţa p de la nucleu la direcţia iniţială a traiectoriei este aşa-numitul *parametru de ciocnire*. Se vede că valoarea sa minimă se produce pentru cea mai apropiată trecere a particulei α în vecinătatea nucleului: ea aproximează atunci însăşi raza nucleului.

Pentru studiul mişcării şi deducerea deviaţiei ϑ, ne vom folosi de legea conservării energiei şi a impulsului. Cînd particula α se află la o distanţă foarte mare de nucleu, energia sa E se reduce la energia cinetică:

$$E = \frac{m v_0^2}{2}, \qquad \text{(VI, 2—1)}$$

v_0 fiind viteza iniţială a particulei. La o distanţă r de nucleu, cînd viteza particulei este v, la energia cinetică $\frac{mv^2}{2}$ se adaugă şi energia potenţială $\frac{2 Z e^2}{r}$ (particulele au două sarcini pozitive) iar energia particulei devine:

$$\frac{m v^2}{2} + \frac{2 Z e^2}{r}.$$

Legea conservării energiei ne conduce la ecuaţia:

$$E = \frac{m v^2}{2} + \frac{2 Z e^2}{r}.$$

În coordonate polare, viteza liniară v este dată de relaţia:

$$v^2 = \dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2,$$

în care mărimile cu punct reprezintă respectiv viteza radială $\frac{dr}{dt}$ şi viteza unghiulară $\frac{d\varphi}{dt}$ a particulei. Ecuaţia precedentă ia atunci forma:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2) + \frac{2 Z e^2}{r}. \qquad \text{(VI, 2—2)}$$

*) În caz că trebuie luată în considerare masa M a nucleului, atunci masa particulei m se va înlocui cu masa sa redusă μ dată de relaţia:

$$\mu = \frac{mM}{m+M}.$$

Se vede că atunci cînd M este foarte mare faţă de m, rezultă $\mu \sim m$.

Conservarea impulsului J poate fi scrisă sub forma:

$$J = m v_0 p = m r^2 \dot{\varphi}, \qquad \text{(VI, 2—3)}$$

unde mv_0p este valoarea impulsului la distanță foarte mare de nucleu.

Eliminînd derivata $\dot{\varphi}$ între ecuațiile (VI, 2—2) și (VI, 2—3) rezultă:

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}\left(E - \frac{2Ze^2}{r}\right) - \frac{J^2}{m^2 r^2}}.$$

De asemenea, din (VI, 2 — 3) obținem:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{J}{m r^2}.$$

Ultimele două relații conduc la ecuația:

$$d\varphi = \pm \frac{J\, dr}{r^2 \sqrt{2m\left(E - \frac{2Ze^2}{r}\right) - \frac{J^2}{r^2}}}. \qquad \text{(VI, 2 — 4)}$$

Pentru integrare, să scriem sub formă convenabilă expresia de sub radical:

$$2m\left(E - \frac{2Ze^2}{r}\right) - \frac{J^2}{r^2} \equiv 2mE + \frac{4m^2Z^2e^4}{J^2} - \left(\frac{2mZe^2}{J} + \frac{J}{r}\right)^2.$$

Punînd:

$$2mE + \frac{4m^2Z^2e^4}{J^2} = \alpha^2, \quad \frac{2mZe^2}{J} + \frac{J}{r} = x$$

și cum:

$$\frac{J}{r^2}\, dr = -\, dx,$$

ecuația (VI, 2—4) ia forma:

$$d\varphi = \mp \frac{dx}{\sqrt{\alpha^2 - x^2}},$$

care se integrează imediat, rezultînd:

$$\varphi - \varphi_0 = \arccos\frac{x}{\alpha}, \quad \frac{x}{\alpha} = \cos(\varphi - \varphi_0),$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

φ_0 fiind constanta de integrare. Înlocuind x și α prin valorile lor și rezolvînd în raport cu r se obține ecuația traiectoriei:

$$r = \frac{-\frac{J^2}{2mZe^2}}{1 - \frac{\sqrt{2mJ^2E + 4m^2Z^2e^4}}{2mZe^2}\cos(\varphi - \varphi_0)} = \frac{-\frac{J^2}{2mZe^2}}{1 - \varepsilon\cos(\varphi - \varphi_0)}. \qquad (VI, 2-5)$$

Traiectoria este o iperbolă, cu originea axelor în nucleul atomic, așa cum se vede și în figura VI — 2. Excentricitatea ε rezultă din (VI, 2 — 5):

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2mJ^2E + 4m^2Z^2e^4}}{2mZe^2}.$$

Important este acum să determinăm deviația ϑ, accesibilă și observațiilor directe, cu ajutorul camerei Wilson. În acest scop să observăm că atunci cînd r tinde spre infinit, unghiul φ devine egal cu unghiul φ_a pe care-l fac asimptotele cu dreapta r_0. Totodată, din (VI, 2 — 5) se obține: $\cos\varphi_a = \frac{1}{\varepsilon}$. Ținînd seamă de relația trigonometrică dintre cosinus și tangentă, rezultă:

$$\operatorname{tg}\varphi_a = \sqrt{\varepsilon^2 - 1} = \frac{\sqrt{2mJ^2E}}{2mZe^2}.$$

Dar, din figura VI — 2 se obține imediat:

$$2\varphi_a + \vartheta = \pi, \quad \varphi_a = \frac{\pi}{2} - \frac{\vartheta}{2}$$

și relația precedentă ia forma:

$$\operatorname{cotg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{\sqrt{2mJ^2E}}{2mZe^2}.$$

Înlocuind energia E și impulsul J prin valorile lor date de ecuațiile (VI, 2 — 1) și (VI, 2 — 3) se obține relația căutată:

$$\operatorname{cotg}\frac{\vartheta}{2} = \frac{mv_0^2p}{2Ze^2}. \qquad (VI, 2-6)$$

Conținînd două mărimi necunoscute — Z și p — această ecuație nu poate fi nemijlocit pusă în valoare. A doua ecuație, necesară în acest scop, poate fi obținută prin studiul difuziei particulelor α prin foițe metalice

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

subțiri[1]. În figura VI — 3 este schițat esențialul unei asemenea experiențe. Din particulele α provenite de la sursa radioactivă (S), fanta I decupează un fascicul paralel care cade pe foița metalică F. Dacă d este grosimea foiței și n numărul de atomi — nuclee atomice — pe cm³, rezultă că unei

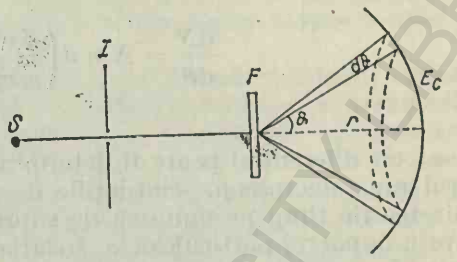


Fig. VI—3. — Difuzia particulelor α prin foițe subțiri.

suprafețe de 1 cm² îi vor corespunde nd nuclee, deoarece acestea fiind foarte mici, iar foița suficient de subțire (ca 1 /1000 mm), nu se produc suprapuneri (acoperiri). Fiecare nucleu ocupă astfel suprafața $\frac{1}{nd}$.

Fie N numărul de particule α care cad pe cm² din foița metalică în unitatea de timp și dN numărul celor ce trec în vecinătatea unui nucleu atomic la distanțe cuprinse între p și $p + dp$ (fig. VI — 4), adică în interiorul inelului format de cercurile de raze p și $p + dp$. Probabilitatea $\frac{dN}{N}$

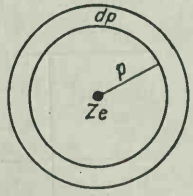


Fig. VI—4. — Inelul de trecere a razelor α.

ca o particulă α să treacă prin inelul considerat este egală cu raportul dintre suprafața acestuia și suprafața $\frac{1}{nd}$ care revine unui nucleu:

$$\frac{dN}{N} = 2\pi n\, dp\, dp.$$

Introducînd în această relație expresiile cantităților p și dp scoase din ecuația (VI, 2 — 6) și lăsînd la o parte semnul minus ca lipsit de semnificare, se obține:

$$dN = 4\pi Nn\, d \left(\frac{Z e^2}{m v_0^2}\right)^2 \frac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{\sin^3\frac{\vartheta}{2}}\, d\vartheta,$$

[1]) M. Geiger, E. Marsden, *Phil. Mag.*, (6), 25, 604 (1913).

numărul de particule α a căror deviație, în urma împrăștierii prin foița metalică rămîne cuprinsă între ϑ și $\vartheta + d\vartheta$. Pe ecranul fluorescent E_c, așezat la distanța r de foiță ele cad pe un inel sferic de rază $r \sin \vartheta$ și de lățime $r\, d\vartheta$, de suprafață $dS = 2\pi r^2 \sin \vartheta\, d\vartheta$. Numărul particulelor α care cad pe unitatea de suprafață din ecran devine astfel:

$$\frac{dN}{dS} = N n d \left(\frac{Z e^2}{m v_0^2}\right)^2 \frac{1}{r^2 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}}; \qquad \text{(VI, 2 — 7)}$$

Acest cît diferențial poate fi determinat experimental, numărînd cu ajutorul unui microscop, scintilațiile de pe ecranul fluorescent, produse în unitatea de timp pe unitatea de suprafață, pentru un unghi determinat ϑ, prin impactul particulelor α. Relația (VI, 2 — 7) ne arată că menținînd aceleași condiții experimentale:

$$\frac{dN}{dS} \sin^4 \frac{\vartheta}{2} = \text{constant}$$

oricare ar fi unghiul ϑ. În tabloul VI — 1 sînt reproduse cîteva date privind împrăștierea particulelor α printr-o foiță de aur din care rezultă că această condiție, în limita erorilor experimentale, se verifică foarte bine.

TABLOUL VI—1

Împrăștierea particulelor α printr-o foiță de aur: $d = 1/1000$ mm

Unghiul (grade)	$\frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$	Numărul scintilațiilor	$\frac{dN}{dS} \sin^4 \frac{\vartheta}{2}$
15	3 445	132 000	38,4
30	223	7 800	35,0
45	46,6	1 435	30,8
75	7,25	211	29,1
120	1,79	51,9	29,0
135	1,38	43,0	31,2
150	1,15	33,1	28,8

Pentru unghiuri foarte mici ($\vartheta \to 0$), ecuațiile precedente nu se aplică. În acest caz $\frac{dN}{dS}$ ar urma să tindă spre infinit, adică particulele să treacă prin foiță fără împrăștiere, ceea ce nu este posibil fiindcă nucleul atomic are dimensiuni finite, diferite de zero.

Dintre mărimile care figurează în ecuația (VI, 2 — 7), parte sînt nemijlocit cunoscute din însușirile sursei radioactive și a metalelor din foițe (N, m, v_0, d) precum și din dimensiunile aparaturii utilizate (r), parte sînt accesibile experienței $\left(\frac{dN}{dS}, \vartheta\right)$. Ecuația permite astfel să se

deducă Z. Aplicînd ecuaţia (VI, 2 — 7) la foiţa de cupru, argint, platină, Chadwick [1] a găsit pentru numărul de sarcini nucleare Z valorile : 29,3 ; 46,3 şi 77,4. Cifrele concordă foarte bine cu numerele de ordine ale acestor elemente, aşa cum le găsim în clasificarea periodică : 29 ; 47 ; 78.

Studiul difuziei particulelor α conduce la rezultatul important care poate fi enunţat astfel : *numărul sarcinilor pozitive de pe nucleul unui atom este egal cu numărul de ordine al elementului, corespunzător poziţiei sale în sistemul periodic al lui Mendeleev.*

Deoarece în condiţii normale atomul este leectric neutru, numărul electronilor din învelişul electronic al nucleului trebuie de asemenea să fie egal cu Z, adică cu numărul de ordine al elementului. Ajungem astfel la următoarea relaţie fundamentală :

Numărul sarcinilor nucleului Z = numărul electronilor din învelişul electronic = numărul de ordine al elementului în sistemul periodic.

Cunoscînd acum numărul sarcinilor nucleare Z putem deduce din ecuaţia (VI, 2—6) parametrul p. Unghiurile de deviere necesare în acest scop se pot determina din fotografiile obţinute din camera Wilson. În figura VI—5 este reprodusă o asemenea fotografie privind difuzia particulelor

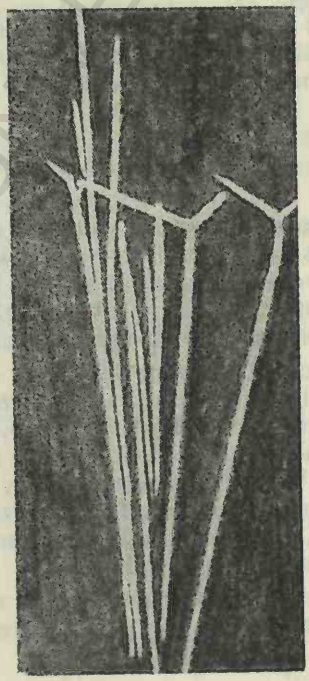


Fig. VI—5. — Particule α în oxigen.

α în oxigen. Deviaţiile particulelor α sînt mari, apropiindu-se de 90°. Totodată, ele se produc ca rezultat al unor ciocniri unice cu nucleele atomilor de oxigen.

---

[1] J. Chadwick, *Phil. Mag.*, (6), **40**, 734 (1920).

În figura VI—6 sînt date cîteva traiectorii, în formă de iperbole, la diferite distanţe p de nucleul Ze. Cifrele de pe traiectorii reprezintă valorile parametrului p.

Aşa cum se remarca mai sus, valoarea minimă a parametrului aproximează „raza" nucleului : este cea mai mică distanţă la care o particulă α se poate apropia de nucleu. Se găseşte pe această cale, că raza nucleelor atomice are ca ordin de mărime 10^{-13} cm. Este acelaşi ordin de mărime ca

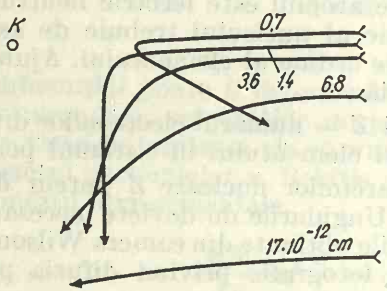


Fig. VI—6. — Traiectorii de particule α.

şi al razei electronului. Masa nucleelor atomice este însă incomparabil mai mare decît masa electronului : nucleul atomic reprezintă o stare de accentuată condensare a materiei.

3. SPECTRELE ATOMICE

Spectrele atomice sînt atît de caracteristice pentru elementele chimice încît au putut fi puse cu deosebit succes, la baza analizei calitative şi cantitative a elementelor, încă de la începuturile spectroscopiei. Fiind specifice pentru atomi, spectrele oglindesc procese atomice interioare iar studiul lor conduce la cunoaşterea desfăşurării acestor procese.

Spectrele atomice de emisie — singurele de care ne vom ocupa aici — se obţin descompunînd radiaţia emisă de o sursă convenabilă, cu ajutorul unui aparat spectral (spectroscop, spectrograf). Ca surse spectrale se utilizează, în acest scop : flacăra, arcul electric, scînteia electrică, torţa de înaltă frecvenţă[1]. Radiaţia pătrunde în aparat printr-o fantă liniară îngustă, iar spectrul atomic rezultat se prezintă ca o succesiune de imagini liniare ale fantei, la fiecare radiaţie monocromatică din radiaţia incidentă corespunzînd o linie spectrală.

O radiaţie monocromatică din spectru este caracterizată printr-o lungime de undă λ sau printr-o frecvenţă ν ; între cele două mărimi există cunoscuta relaţie :

$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

[1] Pentru o descriere a surselor şi aparatelor spectrale : „Introducere în spectroscopia experimentală", p. 65—108 (cap. întocmit de A. Truţia) şi p. 313—354 (cap. întocmit de M. Giurgea) Acolo şi o bogată bibliografie. Bucureşti, 1966.

c fiind viteza de propagare a luminii. În spectroscopie se preferă așa-numitul număr de unde $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}, \qquad (VI, 3-1)$$

care ne arată cîte lungimi de undă sînt cuprinse într-un cm.

Spectrele atomice pe care le vom considera în cele ce urmează, sînt spectre de linii, care reprezintă ansambluri de radiații de lungimi de undă sau frecvențe determinate. Experiența arată că spectrele de linii se compun din *serii spectrale*. Numim serie spectrală, un grup de radiații monocromatice (de linii) dintr-un spectru, ale căror frecvențe sau numere de undă satisfac la o anumită relație numerică.

Cel mai simplu spectru este emis de hidrogenul atomic și de atomi hidrogenoizi asemănători, formați dintr-un nucleu atomic și un electron. Spectrul hidrogenului se poate obține prin descărcări electrice în tuburi Geissler.

Spectrul de linii al hidrogenului. Numărul de unde al radiațiilor din spectrul hidrogenului atomic este dat, cu mare exactitate, de formula:

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \qquad (VI, 3-2)$$

în care n_1 și n_2 pot lua valori întregi pozitive: 1, 2, 3 etc. Numărul n_2 este totdeauna mai mare decît n_1. R este o constantă, numită constanta lui Rydberg, căreia îi revine o valoare egală cu $109\,677{,}759 \pm 0{,}05\ cm^{-1}$.

Făcînd pe n_1 egal cu 1, 2, 3, 4, 5 se obțin cele 5 serii spectrale care formează spectrul hidrogenului atomic:

$n_1 = 1$; Seria lui Lyman: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 2, 3, \ldots$; în ultraviolet

$n_1 = 2$; „ „ Balmer: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 3, 4 \ldots$; în vizibil

$n_1 = 3$; „ „ Paschen: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 4, 5 \ldots$; în infraroșu

$n_1 = 4$; „ „ Brackett: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 5, 6 \ldots$; în infraroșu

$n_1 = 5$; „ „ Pfundt: $\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 6, 7 \ldots$; în infraroșu

Numărul de unde din fiecare serie poate fi obținut ca diferența a doi termeni:

$$T_{n_1} = \frac{R}{n_1^2}, \quad T_{n_2} = \frac{R}{n_2^2}, \qquad (VI, 3-3)$$

numiți termeni spectrali, dintre care primul este termenul fix. Formulele precedente pot fi scrise deci sub forma :

$$\tilde{\nu} = T_{n_1} - T_{n_2}. \qquad \text{(VI, 3 — 4)}$$

Pe măsură ce n_2 crește, numerele de undă ale radiațiilor dintr-o serie diferă tot mai puțin între ele : liniile spectrale se îndesesc. Cînd $n_2 = \infty$, numărul de unde ia o valoare determinată, dată de termenul fix, numită limita seriei.

În figura VI — 7 sînt reprezentate seriile spectrale și spectrul atomului de hidrogen. Pe ordonate în stînga, este redată lungimea de undă în Å (10^{-8} cm) iar în dreapta, numărul de unde (în cm^{-1}). Radiațiile din

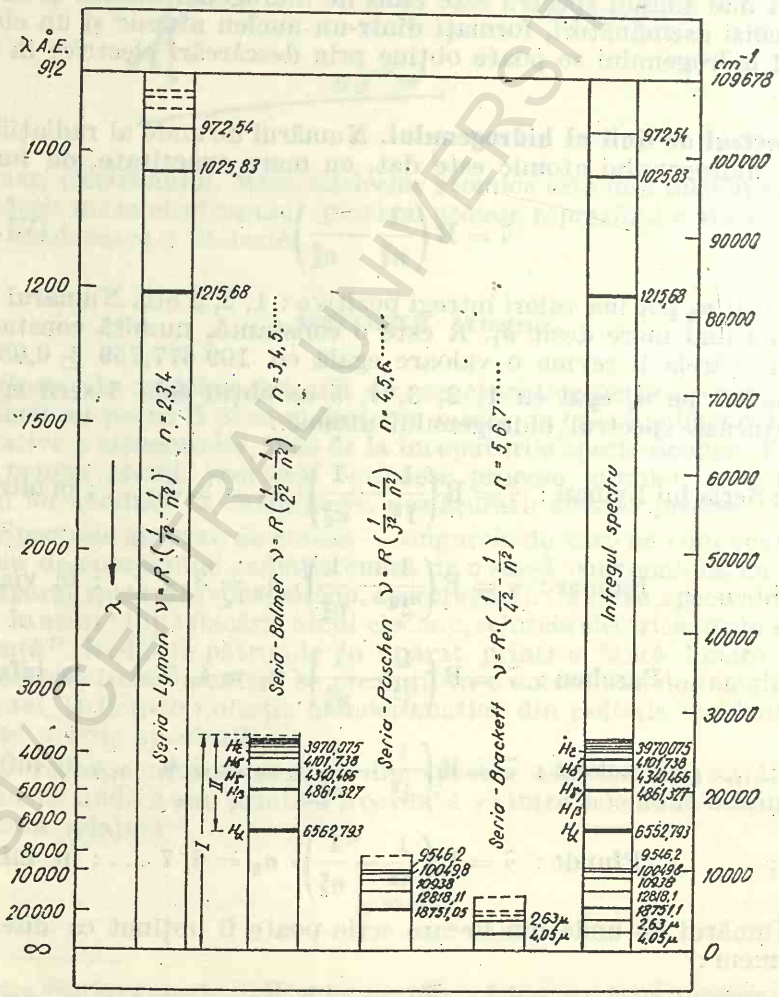


Fig. VI—7. — Spectrul hidrogenului.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

seria Balmer care cad în spectrul vizibil sînt curent denumite H_α (roşie), H_β (albastră) H_γ (violetă).

TABLOUL VI—2

Seriile spectrale ale hidrogenului

Seria	Lungimea de undă	n_1	n_2	$\tilde{\nu}$ exp.	$\tilde{\nu}$ calc.
Lyman	1 216 Å	1	2	82 236	82 258,27
	1 026	1	3	97 465	97 491,28
	972	1	4	102 880	102 822,84
	—	1	∞	—	109 677,63
Balmer	6 564,66(H)	2	3	15 233,08	15 233,01
	4 862,71(H)	2	4	20 564,65	20 564,57
	4 341,71(H)	2	5	23 032,41	23 032,31
	4 102,91(H)	2	6	24 372,43	24 372,82
	3 971,20	2	7	25 181,13	25 181,10
	3 799,00	2	10	26 322,72	26 322,64
	3 712,70	2	15	25 934,57	26 931,97
	—	2	∞	—	27 419,42
Paschen	18 751,01	3	4	5 332,96	5 331,51
	12 818,11	3	5	7 801,46	7 799,30
	10 938	3	6	9 142,44	9 139,80
	10 049,8	3	7	9 950,45	9 948,08
	9 546,2	3	8	10 475,37	10 352,05
Brackett	4,05	4	5	2 470	2 470
	2,63	4	6	3 810	3 808
	7,40	5	6	1 350	1 340

Cît de exact redau formulele de sus numărul de unde al radiaţiilor din seriile spectrale ale hidrogenului se poate vedea din tabloul VI—2. Limitele de serie corespund la $n_2 = \infty$.

Grosimea liniilor din figura VI—7 este aproximativ proporţională cu intensitatea radiaţiei corespunzătoare din spectru.

Pînă acum am considerat că radiaţiile din spectrul hidrogenului sînt *simpleţi* adică fiecăreia îi revine un număr de unde unic. În realitate numai radiaţiile din seria lui Lyman sînt simpleţi. Celelalte radiaţii, începînd din seria lui Balmer, se dovedesc a fi *dubleţi*, formaţi prin juxtapunere a cîte două radiaţii, cu număr de undă foarte apropiat. Astfel, în seria lui Balmer, diferenţa dintre numărul de unde al celor două radiaţii care constituie dubletul — despicarea liniilor spectrale — este de numai 0,366 cm^{-1} şi scade sensibil în celelalte serii spectrale.

La alte elemente, radiaţiile spectrale au o *structură fină* şi mai complexă, putînd fi tripleţi, sexteţi etc. Structura fină a liniilor spectrale formează baza experimentală a unor importante contribuţii la dezvoltarea teoriei atomice moderne.

Spectrul heliului ionizat. Prin descărcări electrice în heliul gazos se obţine un spectru de linii complicat. O parte din radiaţiile astfel produse provin de la heliul simplu ionizat He^+ ; celelalte aparţin spectrului produs

de atomul neutru de heliu. Aici ne vom ocupa numai de spectrul ionului He^+.

Spectrul ionului He^+ are structură asemănătoare spectrului de hidrogen și constă din cîteva serii spectrale care pot fi redate prin formula:

$$\tilde{\nu} = 4R_{He}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \qquad \text{(VI, 3—5)}$$

n_1 și n_2 fiind numere întregi, pozitive ($n_2 > n_1$). Constanta lui Rydberg:

$$R_{He} = 109\,722{,}403\ cm^{-1} \qquad \text{(VI, 3—6)}$$

este puțin diferită de cea rezultată din spectrul hidrogenului.

În spectrul de He^+ se deosebesc următoarele serii:

Seria lui Lyman: $\tilde{\nu} = 4R_{He}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 3, 4, \ldots$; în ultraviolet

„ „ Fowler: $\tilde{\nu} = 4R_{He}\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 4, 5, \ldots$; în ultraviolet

„ „ Pickering: $\tilde{\nu} = 4R_{He}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 5, 6, \ldots$; în vizibil

Seria lui Lyman poate fi redată și prin formula echivalentă

$$\tilde{\nu} = R_{He}\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right), \quad n_2 = 3, 4 \ldots$$

Cînd deci n_2 este număr par, numărul de unde al radiațiilor din serie este foarte apropiat de al radiațiilor din seria Lyman a hidrogenului; radiațiile pentru care n_2 este impar au un număr de unde intermediar, cuprins între numerele de unde a două radiații consecutive din seria spectrală a hidrogenului.

Seria lui Pickering poate fi scrisă sub forma:

$$\tilde{\nu} = R_{He}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right), \quad n_2 = 5, 6 \ldots$$

BCU M. I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede imediat că jumătate din radiațiile seriei (pentru n_2 par) au numărul de unde apropiat de al radiațiilor din seria Balmer a hidrogenului. Figura VI—8 permite o comparație între seria lui Pickering și seria lui Balmer.

În rezumat, spectrul heliului ionizat diferă de spectrul hidrogenului prin aceea că, în formula spectrală, constanta lui Rydberg R este înlocuită prin 4 R_{He}. Totodată R_{He} diferă puțin de R (prin cîteva zeci de cm^{-1}).

Ca și în spectrul hidrogenului, radiațiile din spectrul de He^+ au structură fină : sînt dubleți. Despicarea liniilor spectrale crescînd proporțional cu Z^2 este în acest caz de 16 ori mai mare decît în spectrul hidrogenului, ajungînd la 5,86 cm^{-1} în seria lui Lyman. În celelalte serii, cînd n_2 crește, despicarea scade sub 1 cm^{-1}.

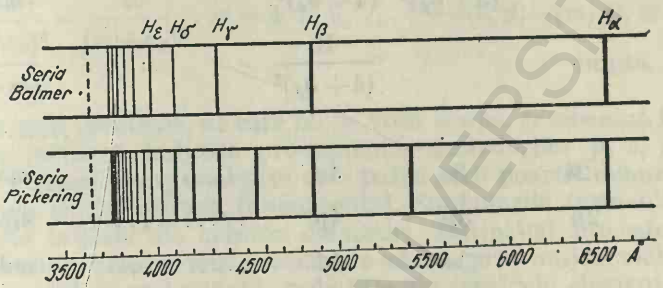


Fig. VI—8. — Comparație între două serii spectrale provenite de la H și He^+.

Spectrul metalelor alcaline. Ca și spectrul hidrogenului, spectrele elementelor alcaline sînt formate din mai multe serii spectrale iar numărul de unde al unei radiații din serie poate fi reprezentat ca diferență a doi termeni spectrali. Pe cînd însă toate seriile din spectrul hidrogenului pot fi deduse din aceiași termeni Balmer, de forma $\frac{R}{n^2}$, în seriile spectrale ale elementelor alcaline figurează termeni spectrali care diferă între ei. Expresia lor analitică :

$$T = \frac{R}{(n+a)^2}, \qquad n = 1, 2, \ldots, \qquad (VI, 3-7)$$

în care constanta a îndeplinește rolul unei corecții[1], mai păstrează asemănare cu expresia termenilor Balmer.

Termenii din spectrele elementelor alcaline diferă prin valorile corecției a. Vom nota prin a_s, a_p, a_d, a_f etc....,valorile constantei a, iar prin s, p, d, f, g, h ... termenii spectrali corespunzători. Această din urmă

[1]) În afară de corecția a, numită corecția lui Rydberg, se întîlnește adesea corecția mai complicată a lui Ritz $a + \frac{b}{n^2}$, a și b fiind constante.

notație este frecventă în spectroscopie. Termenii spectrali pentru diferitele valori n, pot fi reprezentați în următoarele două moduri :

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=m$
$\frac{R}{(1+a_s)^2}$	$\frac{R}{(2+a_s)^2}$	$\frac{R}{(3+a_s)^2}$	$\frac{R}{(4+a_s)^2}$ ...	$\frac{R}{(m+a_s)^2}$
	$\frac{R}{(2+a_p)^2}$	$\frac{R}{(3+a_p)^2}$	$\frac{R}{(4+a_p)^2}$ ...	$\frac{R}{(m+a_p)^2}$
		$\frac{R}{(3+a_d)^2}$	$\frac{R}{(4+a_d)^2}$	$\frac{R}{(m+a_d)^2}$
			$\frac{R}{(4+a_f)^2}$ ...	$\frac{R}{(m+a_f)^2}$
				.....
$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	ms
	$2p$	$3p$	$4p$	mp
		$3d$	$4d$	md
			$4f$	mf
				⋮

Experiența arată că, la formarea seriilor spectrale, termenii de același fel nu se combină între ei ci termenii s se combină în general cu termeni p, termenii p numai cu termeni s sau d iar termenii d numai cu p sau f. Asociind simbolurilor s, p, d, f,... numerele 1, 2, 3, 4, ..., regula de combinare se poate enunța astfel : *se combină între ei numai termeni spectrali pentru care numerele asociate diferă cu* ± 1.

Pentru a da o ideé despre corecțiile a, să menționăm valorile corecției a_s :

	Li	Na	K	Rb	Cs
a_s	−0,41	−1,37	−2,23	−3,20	−4,13

Totodată, pentru litiu, spre exemplu, a_p se reduce la 0,04, iar a_d, a_f..., iau valori egale, practic, cu zero.

În vizibil și ultraviolet, spectrul elementelor alcaline prezintă următoarele patru serii, pentru ai căror termeni vom folosi reprezentările de mai înainte :

Seria principală

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(1+a_s)^2} - \frac{R}{(m+a_p)^2}, m = 2, 3, 4 \ldots ; \tilde{\nu} = (1, s) - (m, p), m = 2, 3, 4, \ldots$$

limita seriei în UV

A II-a serie secundară

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(2+a_p)^2} - \frac{R}{(m+a_s)^2},\ m=2,3,4\ldots;\ \tilde{\nu}=(2,p)-(m,s),\ m=2,3,4,\ldots$$

limita seriei în V

Prima serie secundară

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(2+a_p)^2} - \frac{R}{(m+a_d)^2},\ m=3,4,5\ldots;\ \tilde{\nu}=(2,p)-(m,d),\ m=3,4,5,\ldots$$

limita seriei în V

Seria Bergman

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{(3+a_d)^2} - \frac{R}{(m+a_f)^2},\ m=4,5,6,\ldots;\ \tilde{\nu}=(3,d)-(m,f),\ m=4,5,6,\ldots$$

limita seriei în V

Alte serii spectrale, de care nu ne vom ocupa, se situează în infraroșu.

Este locul să indicăm proveniența simbolurilor p, s, d, f, ... În literatura engleză de specialitate cele patru serii poartă denumirile: principal, sharp (fină), diffuse, fundamental. Simbolurile termenilor spectrali sînt literele inițiale ale acestor denumiri. Extinzînd procedeul la înseși seriile spectrale, acestea sînt desemnate adesea prin majusculele P, S, D, F.

La o analiză mai exactă, radiațiile din spectrele elementelor alcaline prezintă structură fină: sînt multipleți. Despicarea liniilor spectrale este cu atît mai pronunțată cu cît greutatea atomică a elementului este mai mare. Abia perceptibilă în spectrul litiului, despicarea este considerabilă în spectrul cesiului. Analiza spectrelor ne arată că, exceptînd termenii s care sînt simpleți, toți ceilalți sînt dubleți. Schema termenilor de pe pagina precedentă trebuie înlocuită în realitate prin următoarea:

$(1,s)$	$(2,s)$	$(3,s)$	$(4,s)\ldots\ldots(m,s)$
	$(2,p_1)$	$(3,p_1)$	$(4,p_1)\ldots\ldots(m,p_1)$
	$(2,p_2)$	$(3,p_2)$	$(4,p_2)\ldots\ldots(m,p_2)$
		$(3,d_1)$	$(4,d_1)\ldots\ldots(m,d_1)$
		$(3,d_2)$	$(4,d_2)\ldots\ldots(m,d_2)$
			$(4,f_1)\ldots\ldots(m,f_1)$
			$(4,f_2)\ldots\ldots(m,f_2)$

Radiațiile din seria principală și din seria fină sînt dubleți, al căror număr de unde este reprezentat prin formulele:

Seria principală: $\tilde{\nu}$ $\begin{cases} = (1,s) - (m,p_1),\ m=2,3,4\ldots \\ = (1,s) - (m,p_2),\ m=2,3,4,\ldots \end{cases}$

Seria fină: $\tilde{\nu}$ $\begin{cases} = (2,p_1) - (m,s),\ m=2,3,4\ldots \\ = (2,p_2) - (m,s),\ m=2,3,4\ldots \end{cases}$

Binecunoscuta rază galbenă a sodiului este un dublet din seria principală cu lungimile de undă de 5 890,0 şi 5 895,9 Å.

Despicarea maximă, pentru prima linie din seria principală, este dată, spre exemplificare, în tabloul VI—3.

TABLOUL VI—3

Despicarea primelor linii din seria principală

	$(1, s)-(2, p_1)$ cm^{-1}	$(1, s)-(2, p_2)$ cm^{-1}	Despicarea cm^{-1}
Li	14 903,66	14 904,00	0,34
Na	16 956,18	16 973,38	17,20
K	12 985,17	13 042,89	57,72
Rb	12 578,96	12 816,56	237,60
Cs	11 178,2	11 732,3	534,1

Radiaţiile din seria difuză şi fundamentală ar trebui să fie cuarteţi deoarece atît termenii ficşi cît şi termenii curenţi sînt dubleţi. În realitate, aceste radiaţii sînt tripleţi dar în limbajul curent sînt încă denumite dubleţi.

În cadrul teoriei cuantice a spectrelor atomice se va putea explica această reducere a multiplicităţii liniilor spectrale.

Spectrele ionilor izoelectronici cu elementele alcaline. Atomii metalelor alcaline reprezintă primii membri ai seriilor izoelectronice cu 3, 11, 19, 37, 55 şi 87 electroni:

$Li, Be^+, B^{++}, C^{+++}$	$(Z = 3, 4, 5, 6, \ldots)$
$Na, Mg^+, Al^{++}, Si^{+++}$	$(Z = 11, 12, 13, 14, \ldots)$
$K, Ca^+, Sc^{++}, Ti^{+++}$	$(Z = 19, 20, 21, 22, \ldots)$
$Rb, Sr^+, Y^{++}, Zr^{+++}$	$(Z = 37, 38, 39, 40, \ldots)$
$Cs, Ba^+, La^{++}, Ce^{+++}$	$(Z = 55, 56, 57, 58, \ldots)$
$Fr, Ra^+, Ac^{++}, Th^{+++}$	$(Z = 87, 88, 89, 90, \ldots)$

Atomii şi ionii din aceeaşi serie au acelaşi număr de electroni (3, 11, ... 87). Spectrele ionilor izoelectronici se regăsesc în spectrele atomilor corespunzători, care sînt în general complicate. Ele sînt asemănătoare cu spectrele elementelor alcaline de care încă se deosebesc, între altele, prin despicări foarte mari ale liniilor spectrale. Pentru atomii cu ionizare avansată (C^{+++}, Si^{+++}... Zr^{+++}, Ce^{+++}) despicările se ridică la sute şi mii de cm^{-1}.

Alte proprietăţi ale spectrelor elementelor vor fi considerate, mai avantajos, în cadrul teoriei cuantice a spectrelor.

4. SPECTRE ROENTGEN

Descoperite în 1895 de Roentgen şi denumite iniţial raze X, razele Roentgen se pot obţine cu ajutorul aşa-numitelor tuburi ionice sau Roentgen. În figura VI—9 este schiţat tubul Coolidge, utilizat frecvent pentru producerea razelor Roentgen.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este un tub Crookes în care catoda C (un filament de wolfram) este încălzită la roşu cu ajutorul bateriei B. Aplicînd tubului o tensiune electrică corespunzătoare, electronii emişi de catodă în aceste condiţii sînt accelerați şi ajung cu viteză mare la anoda A. Prin impactul electronilor iau naştere raze Roentgen care se propagă de la anodă în direcţia normală pe suprafaţa acesteia, străbătînd peretele de sticlă al tubului.

Razele Roentgen sînt constituite din unde electromagnetice care se propagă cu viteza luminii. Spre deosebire de razele catodice, nu sînt deviate în cîmpuri electrice şi magnetice. Impresionează plăcile fotografice, ionizează gazele şi fac fluorescente ecranele de sulfură de zinc şi de platinocianură de bariu.

Fig. VI—9. — Tub Coolidge.

Razele Roentgen au lungimi de undă mici, din care cauză pătrund în corpurile materiale şi cu atît mai profund cu cît lungimea lor de undă este mai mică. Aplicaţiile practice ale acestor însuşiri sînt curente şi îndeobşte cunoscute.

Prin ridicarea curentului de încălzire de la baterie se poate mări intensitatea razelor produse iar prin ridicarea tensiunii electrice anodă-catodă se variază lungimea lor de undă. Cu cît tensiunea aplicată este mai mare, cu atît lungimea de undă este mai mică, iar razele Roentgen emise sînt mai penetrante, mai dure.

Odată cu spectrul Roentgen continuu, obţinut prin metoda descrisă, ia naştere şi un spectru de linii, format din radiaţii monocromatice. În cele ce urmează ne vom ocupa numai de spectrele Roentgen de linii.

Ca şi spectrele optice, spectrele Roentgen sînt formate din serii spectrale. Spre deosebire însă de primele, spectrele Roentgen se caracterizează printr-o remarcabilă simplitate : seriile spectrale constituente conţin un număr restrîns de radiaţii.

Dacă anoda din tubul Roentgen este formată dintr-un element greu, în spectrul obţinut apar trei serii spectrale, denumite seria K, L, M. La cîteva elemente cu greutăţi atomice mai mari apare şi începutul unei a patra serii : seria N. În figura VI—10 este redat spectrul Roentgen al wolframului. Seriile K şi L constau din dubleţi : α_1, α_2 şi β_1, β_2, după

denumirile introduse de Siegbahn[1]. În tabloul VI—4 sînt date lungimile exacte de undă ale radiațiilor din spectru, precum și intensitățile lor relative (în paranteze).

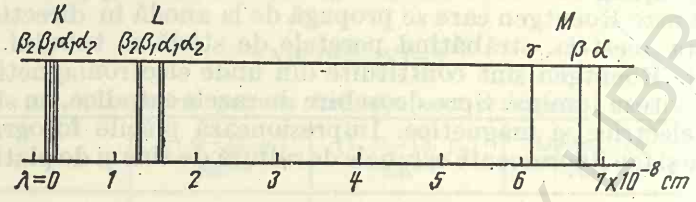


Fig. VI—10. — Spectrul Roentgen al wolframului.

TABLOUL VI—4

Lungimile de undă din spectrul Roentgen al wolframului

Seria K	Seria L	Seria M
α_1 ... 0,20885 Å (10)	α_1 ... 1,47348 Å (10)	α ... 6,973 Å (8)
α_2 ... 0,21352 ,, (8)	α_2 ... 1,48452 ,, (3)	β ... 6,754 ,, (5)
β_1 ... 0,18436 ,, (4)	β_1 ... 1,27917 ,, (8)	γ ... 6,091 ,, (1)
β_2 ... 0,17940 ,, (1)	β_2 ... 1,24192 ,, (9)	

În figura VI—11 sînt consemnate în abscise lungimile de undă ale radiațiilor $K_{\alpha 1}$ și $K_{\beta 1}$ pentru elementele indicate (împreună cu numărul de ordine Z) în ordonate, după procedeul aplicat pentru prima dată de Moseley[2]. Din figura VI—11 se vede imediat că lungimea de undă a celor două radiații scade cînd Z crește. La trecerea de la Ca la Ti lipsa liniilor

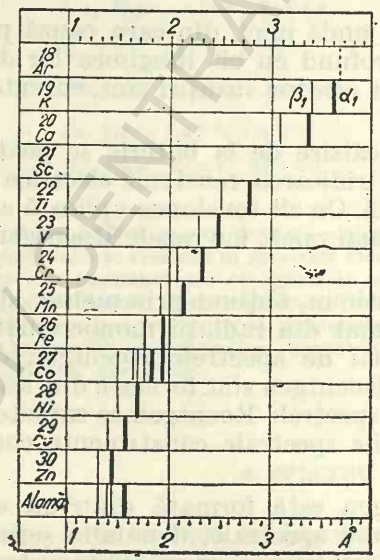


Fig. VI—11. — Spectre K.

[1]) M. Siegbahn, ,,Spektroskopie der Röntgenstrahlen", 2 Anfl., Berlin, 1931.
[2]) H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.*, 26, 1024 (1913); 27, 703 (1914).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

scandiului se remarcă fără dificultate. Lacunele din sistemul periodic pot fi deci precis relevate prin spectrele Roentgen. La cobalt se observă și prezența liniilor fierului și nichelului, care există ca impurități. La alamă apar liniile ambelor componente Cu, Zn, ale aliajului. Spectrele Roentgen au deci caracter aditiv : ele însumează radiațiile elementelor care compun un amestec sau o combinație chimică.

Rezultă de asemenea că spectrele Roentgen sînt determinate de numărul de ordine și nu de greutățile atomice ale elementelor. Între Ar și K, Co și Ni se obține din spectrele Roentgen succesiunea justă.

Pe cale experimentală, Moseley a stabilit că pentru seria K, numărul de unde este dat de ecuația :

$$\tilde{\nu}_K = \mathrm{R}\,(Z - s_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \ldots, \qquad \text{(VI, 4—1)}$$

în care s_K reprezintă *constanta de ecranare*. Semnificarea sa va fi arătată în cadrul teoriei spectrelor Roentgen. Pentru $n = 2$ se obține numărul de unde al radiației K_α iar pentru $n = 3$, al radiației K_β[1] :

$$\tilde{\nu}_{K_\alpha} = 0{,}75\ \mathrm{R}\,(Z - s_K)^2\,;\ \tilde{\nu}_{K_\beta} = 0{,}88\ \mathrm{R}\,(Z - s_K)^2.$$

Scriind aceste ecuații sub formă :

$$\sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{K_\alpha}}{0{,}75\ \mathrm{R}}} = Z - s_K\,(a)\,;\ \sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{K_\beta}}{0{,}88\mathrm{R}}} = Z - s_K\,(b), \qquad \text{(VI, 4—2)}$$

rezultă că purtînd, într-un sistem de două axe rectangulare, numerele de ordine în abscise și valorile radicalilor în ordonate trebuie să rezulte două drepte din a căror intersecție cu axa absciselor rezultă s_K. În figura VI—12 este redată o asemenea „diagramă Moseley". Ecuațiile (VI, 4—2) sînt întru totul verificate iar pentru constanta de ecranare rezultă $s_K = 1$. Ecuația (VI, 4—1) devine :

$$\tilde{\nu}_K = \mathrm{R}(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), n = 2, 3 \ldots \qquad \text{(VI, 4—3)}$$

Constanta de ecranare se mai poate obține și din ecuația (VI, 4—2) (a). Rezolvînd în raport cu s_K rezultă :

$$s_K = Z - \sqrt{\frac{\tilde{\nu}_{K_\alpha}}{0{,}75\ \mathrm{R}}}.$$

---

[1]) Se face abstracție de faptul că cele două radiații sînt dubleți.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

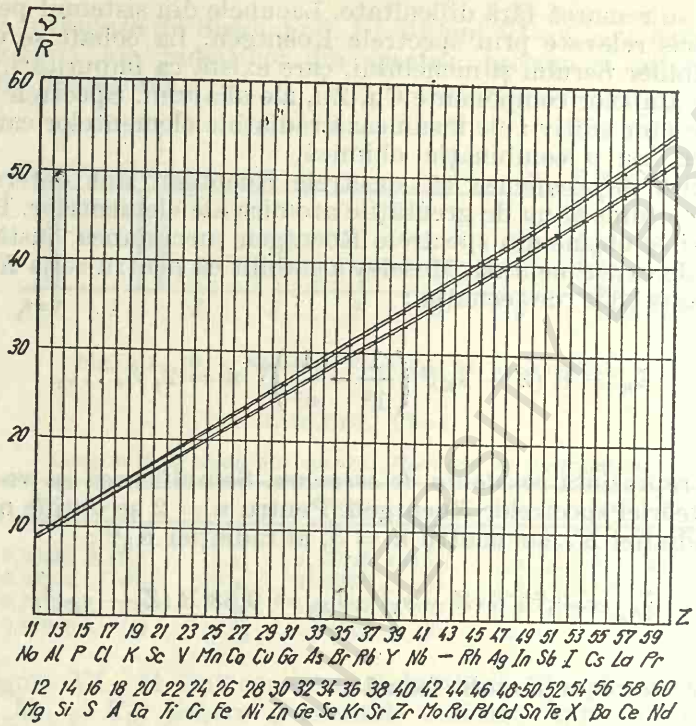


Fig. VI—12. — Diagramă Moseley.

În tabloul VI—5 sînt date valorile constantei de ecranare s_K[1] obținute din spectrele K ale elementelor din figura VI—11.

TABLOUL VI—5

Valoarea constantei de ecranare s_k

Elementul	Z	$\sqrt{\frac{\nu_{K\alpha}}{0{,}75\ R}}$	s_k
Calciu	20	19,0	1,0
Scandiu	—	—	—
Titan	22	20,99	1,01
Vanadiu	23	21,96	1,04
Crom	24	22,98	1,02
Mangan	25	23,99	1,01
Fier	26	24,99	1,01
Cobalt	27	26,00	1,00
Nichel	28	27,04	0,96
Cupru	29	28,01	0,99
Zinc	30	29,01	0,99

Valoarea medie $s_K = 1{,}003$.

[1] Clemens Schaefer, „Einführung in die theoretische Physik", III, 2, Berlin, 1951, p. 217.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITAR / LIBRARY

Rezultă indubitabil și pe această cale $s_K = 1$.

Numărul de undă al radiațiilor din seria L este dat printr-o ecuație asemănătoare cu (VI, 4—1):

$$\tilde{\nu}_L = \mathrm{R}\,(Z - s_L)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), n = 3, 4 \ldots, \qquad \text{(VI, 4—4)}$$

constanta de ecranare s_L fiind acum egală cu 7,4. Pentru cele două radiații L_α și L_β rezultă:

$$\tilde{\nu}_{L_\alpha} = 0{,}139\,\mathrm{R}\,(Z - 7{,}4)^2;\ \tilde{\nu}_{L_\beta} = 0{,}125\,\mathrm{R}\,(Z - 7{,}4)^2.$$

Ca și în seria K, $\sqrt{\frac{\nu_{L\alpha}}{0{,}139\,\mathrm{R}}}$ este o funcție liniară de Z, regularitate stabilită deja de Moseley. Să mai menționăm că radiațiile din spectrele Roentgen sînt în realitate dublețI. Fenomenul va fi însă analizat în cadrul teoriei spectrelor Roentgen, § XI, 2.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII

DIN BAZELE TEORETICE ALE MODELELOR ATOMICE MODERNE

La începutul secolului al XX-lea, paralel cu rezultatele experimentale, prezentate în capitolul precedent, care aveau să constituie baza trainică a modelelor atomice moderne, au fost create noi şi fecunde concepţii teoretice, în lumina cărora au putut fi valorificate aceste rezultate. Dintre achiziţiile teoretice ale epocii vom considera aici numai ipoteza cuantelor de energie, emisă de Planck, şi unele din consecinţele acesteia.

1. IPOTEZA CUANTELOR DE ENERGIE

Pentru a deduce expresia legii de distribuţie a energiei în spectrul corpului negru, Planck [1] a fost condus la ipoteza că energia sistemelor microfizice (atomi, molecule) poate lua numai valori discrete, perfect determinate.

Asimilînd aceste sisteme cu oscilatori armonici liniari, ipoteza lui Planck poate fi enunţată astfel: energia ε a unui oscilator, în fiecare din diversele sale stări, este un multiplu întreg al unei cuante ε_0 de energie.

$$\varepsilon = n\varepsilon_0, \; n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(VII, 1—1)}$$

Numărul cuantic n poate lua numai valori întregi, pozitive, inclusiv valoarea zero. *Energia cuantei* ε_0 *este proporţională cu frecvenţa* ν *de vibraţie a oscilatorului*:

$$\varepsilon_0 = h\nu. \qquad \text{(VII, 1—2)}$$

Constanta de proporţionalitate h — constanta lui Planck — are dimensiunile unei acţiuni (energie $\times$ timp) şi este egală cu $6{,}6236 \pm 0{,}01.10^{-27}$ ergi.s. Din aceste din urmă relaţii rezultă:

$$\varepsilon = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(VII, 1—3)}$$

---

[1]) M. Planck, *Verh. deutsch. phys. Ges.*, 2, 237 (1900).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este expresia curentă a energiei oscilatorului armonic. Energia E a unui mol de oscilatori armonici este dată de formula:

$$E = Nnh\nu, \quad n = 0, 1, 2, \ldots, \qquad \text{(VII, 1—4)}$$

în care N este numărul lui Avogadro.

Trecerea oscilatorilor armonici microfizici dintr-o stare în alta se face prin salturi, cu emisia sau absorbţia unui număr întreg de cuantă de energie. Dacă ε_1 şi ε_2 sînt valorile energiei oscilatorului în cele două stări — iniţială şi finală — iar n_1 şi n_2 numerele cuantice corespunzătoare, atunci pentru trecerea considerată se poate scrie:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = (n_2 - n_1)\, h\nu. \qquad \text{(VII, 1—5)}$$

Diferenţa $(n_2 - n_1)$ este, evident, un număr întreg.

Ipoteza lui Planck despre energia oscilatorului armonic şi despre variaţia acesteia la schimbările de stare ale oscilatorului este în totală contradicţie cu concepţiile din fizica clasică, conform cărora energia şi variaţia acesteia au valori continue pentru orice sistem material. Ipoteza cuantelor de energie a introdus în fizică un punct de vedere nou, fundamental pentru marile progrese ale teoriei corpusculare a materiei în secolul al XX-lea.

2. FORMULAREA GENERALĂ A CONDIŢIEI DE CUANTIFICARE

Starea unui sistem poate fi determinată cunoscîndu-i momentele liniare p_k şi coordonatele de poziţie q_k. Dacă sistemul posedă f grade de libertate (direcţii libere de mişcare) atunci pentru reprezentarea diferitelor faze ale mişcării sale se face apel la un hiperspaţiu euclidian cu $2f$ dimensiuni, numit *spaţiul fazelor*. Dintre acestea, f dimensiuni sînt necesare pentru reprezentarea momentelor p_k şi tot atîtea pentru coordonatele de poziţie q_k.

Oscilatorul armonic liniar, dispunînd de un singur grad de libertate, spaţiul fazelor are, în acest caz, două dimensiuni iar fazele de mişcare ale oscilatorului pot fi reprezentate într-un plan. Energia sa se compune din energia cinetică $\frac{p^2}{2m}$, m fiind masa oscilatorului şi energia potenţială $\frac{k}{2} q^2$, constanta de forţă k fiind dată de relaţiile:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}, \; k = 4\pi^2 m\nu^2, \qquad \text{(VII, 2—1)}$$

în care mărimile implicate au semnificări cunoscute. Ţinînd seamă de legea conservării energiei şi de (VII, 1—3), se poate scrie:

$$nh\nu = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2} q^2, \quad n = 0, 1, 2 \ldots$$

Introducînd şi relaţia (VII, 2—1), rezultă:

$$\frac{p^2}{2nmh\nu} + \frac{q^2}{\frac{nh}{2\pi^2 m\nu}} = 1. \qquad \text{(VII,2—2)}$$

Traiectoria punctului figurativ din spaţiul fazelor este deci o elipsă ale cărei semiaxe sînt :

$$\sqrt{2nm\,h\nu}\,, \quad \sqrt{\frac{nh}{2\pi^2 m\nu}}\,.$$

Suprafaţa sa limitată de curbă constituie *integrala de fază*. Expresia sa este :

$$J = \oint p\,\mathrm{d}q.$$

Ţinînd seamă de valorile semiaxelor şi ştiind că suprafaţa elipsei este egală cu πab, integrala de fază devine :

$$\oint p\,\mathrm{d}q = nh. \qquad \text{(VII, 2—3)}$$

Rezultatul, deosebit de important, poate fi enunţat astfel : *Oscilatorul armonic parcurge numai stări pentru care integrala de fază este un multiplu întreg al cuantumului de acţiune h.*

Aşa cum rezultă din cele expuse pentru oscilatorul armonic, condiţia de cuantificare (VII, 2—3) presupune valabilă condiţia de cuantificare a energiei (VII, 1—3). Această situaţie se întîlneşte însă numai la oscilatorul armonic liniar. Pentru cuantificarea altor sisteme periodice sau aproape periodice (condiţionat—sau multiplu periodice) îşi păstrează valabilitatea numai formularea (VII, 2—3) care trebuie privită ca expresie generală a condiţiei de cuantificare.

Trecînd peste prezentarea teoriei generale privind condiţia de cuantificare[1] vom menţiona, în cele ce urmează, numai cîteva rezultate importante pentru înţelegerea modelelor atomice moderne.

Un sistem periodic cu mai multe grade de libertate este denumit nedegenerat cînd numărul frecvenţelor sale distincte g este egal cu numărul gradelor sale de libertate. Cînd însă $g<f$, sistemul este degenerat iar diferenţa $f-g$ se numeşte grad de degenerare. Spre exemplu, oscilatorul armonic în spaţiul tridimensional este dublu degenerat fiindcă posedă o singură frecvenţă de vibraţie ($g = 1$) pentru trei grade de libertate ($f = 3$).

Se demonstrează că pentru mişcările periodice nedegenerate, pentru fiecare din cele f grade de libertate este valabilă condiţia (VII, 2—3), adică :

$$\begin{aligned} J_1 &= \oint p_1\,\mathrm{d}q_1 = n_1 h, \\ J_2 &= \oint p_2\,\mathrm{d}q_2 = n_2 h, \qquad \text{(VII, 2—4)} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ J_f &= \oint p_f\,\mathrm{d}q_f = n_f h, \end{aligned}$$

$n_1, n_2, \ldots, n_f$ sînt numere cuantice.

[1]) Pentru prezentarea teoriei generale, se poate consulta, spre exemplu : Clemens Schaefer, op, cit., p. 58 şi următoarele.

În sistemele degenerate avem, după gradul de degenerare, mai puține condiții, dar se pot scrie și în acest caz tot atîtea condiții de cuantificare ca și mai înainte deoarece din expresia energiei rezultate, singura care interesează, condițiile în exces dispar.

Un rol important joacă, în teoriile atomice moderne și mișcările aproape periodice (condiționat—sau multipluperiodice). Dintre acestea menționăm mișcările care conduc la cunoscutele figuri ale lui Lissajous. Pentru aceste sisteme sînt de asemenea valabile condițiile (VII, 2—4), al căror număr este egal cu numărul gradelor de libertate.

3. FENOMENUL (EFECTUL) FOTOELECTRIC

Fenomenul fotoelectric, descoperit de H. Hertz în 1887 și studiat apoi de numeroși alți cercetători, constă din producerea de electroni prin acțiunea luminii asupra metalelor. Experimental, fenomenul poate fi pus ușor în evidență cu ajutorul unei celule fotoelectrice, model, spre exemplu, Elster și Geitel (fig. VII — 1).

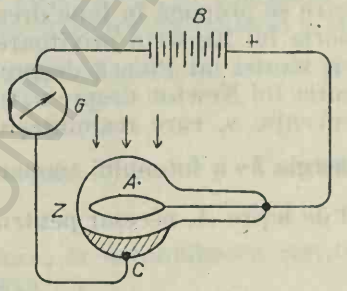


Fig. VII—1. — Celulă fotoelectrică.

În celula Z, evacuată pînă sub 1/100 mm Hg, catoda C este formată dintr-un strat subțire de metal alcalin (Li ... Cs) iar anoda A dintr-un inel de platină. În condiții obișnuite, bateria electrică B nu trimite curent electric prin celulă. Iluminînd însă celula cu lumină provenită de la o sursă adecvată (lampă de mercur, arc electric) sînt eliberați electroni din metalul alcalin — catoda C — și atrași spre anoda A. Ia astfel naștere un curent fotoelectric, pe care-l indică galvanometrul G.

Fenomenul, interesînd aici numai prin concluziile teoretice la care a condus, nu este cazul să prezentăm mai amănunțit cercetările experimentale al căror obiect l-a format în decursul anilor[1]. Vom reda numai pe scurt rezultatele cercetărilor lui Lenard[2].

— Viteza electronilor produși în fenomenul fotoelectric este complet independentă de intensitatea luminii incidente. Mărirea intensității produce numai emisia unui mai mare număr de electroni — intensificarea fluxului electronic.

— Viteza electronilor depinde numai de frecvența ν a luminii incidente : cu cît frecvența acesteia este mai mare cu atît și viteza electronilor este mai mare.

---

[1]) Pentru o prezentare mai largă, cu numeroase date bibliografice : „A Treatise on Physical Chemistry", New York, vol. I, 1947, p. 152.

[2]) P. Lenard, *Ann. Phys.*, **8**, 149 (1902).

— Sub o frecvență limită minimă ν_0, fenomenul nu se mai produce.
— Fenomenul începe imediat după iluminare, într-un interval de timp mai mic decît 10^{-8} s.

Aceste regularități, proprii fenomenului fotoelectric, nu pot fi explicate cu ajutorul concepțiilor clasice despre natura luminii. Într-adevăr, se poate arăta că după teoria clasică a undelor de lumină, energia luminoasă care ar cădea pe un atom din catoda metalică este de sute de mii de ori mai mică decît energia cinetică a electronului emis. Pentru ca fenomenul să se producă ar trebui ca energia luminoasă să se acumuleze în decursul unui timp îndelungat de iradiere (zile, zeci de zile). În realitate, emisia începe aproape instantaneu : după numai 10^{-8} secunde de iradiere. Energia luminoasă pare deci a fi concentrată în volume elementare foarte mici din spațiu, constituind adevărate corpuscule luminoase.

Trebuia mult curaj pentru a accepta o asemenea concluzie, incompatibilă cu teoria undelor luminoase, căreia fenomenele de interferență îi ofereau o bază solidă. Un asemenea curaj a dovedit Einstein[1]), enunțînd teoria corpusculară a radiației, după care lumina constă din cantități discrete de energie, numite *cuante de lumină*, sau *fotoni*, de energie egală cu $h\nu$, care se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii.

Teoria lui Einstein privitoare la fenomenul fotoelectric este o dezvoltare a teoriei lui Planck despre cuantele de energie. Se reactualizează astfel teoria lui Newton despre natura corpusculară a luminii, conservînd însă frecvența ν, care reamintește natura ondulatorie a acesteia.

Energia $h\nu$ a fotonului acoperă energia cinetică $\frac{mv^2}{2}$ a electronului și lucrul de ieșire A, necesar pentru a scoate electronul din metal :

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + A. \qquad \text{(VII,3—1)}$$

Introducînd frecvența ν_0 la care emisia de electroni încetează ($\nu = 0$), ezultă :

$$A = h\nu_0,$$

iar ecuația precedentă devine :

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + h\nu_0. \qquad \text{(VII, 3—2)}$$

Exprimînd viteza electronilor în volți :

$$\frac{mv^2}{2} = e\,\Phi,$$

recuația (VII, 3—1) ia forma :

$$h\nu = e\Phi + h\nu_0 \qquad \text{(VII, 3—3)}$$

[1]) A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**, 132 (1905).

sau:

$$\Phi = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0), \qquad \text{(VII,3-4)}$$

de unde rezultă că purtînd, într-un sistem de două axe rectangulare, frecvența radiației ν în abscise și viteza electronilor exprimată în volți Φ în ordonate, se obține o dreaptă a cărei pantă este egală cu $\frac{h}{e}$. Experiența confirmă această cerință a teoriei. Cum sarcina electrică elementară e este exact determinată, din panta dreptei se poate deduce valoarea constantei lui Planck. Pentru catode de litiu și sodiu, Millikan[1]) a găsit pentru $\frac{h}{e}$ valorile: $1{,}379 \cdot 10^{-17}$ și $1{,}374 \cdot 10^{-17}$. Punînd $e = 4{,}803 \cdot 10^{-10}$ u.e.a., se obțin pentru h valorile: $6{,}628 \cdot 10^{-27}$ și $6{,}605 \cdot 10^{-27}$ erg.s., în excelent acord cu valoarea dată mai sus.

Fenomenul fotoelectric poate fi produs și cu ajutorul razelor Röentgen. Ecuațiile lui Einstein (VII, 3—1) și (VII, 3—3) își păstrează întreaga valabilitate. Din cauză că lucrul de ieșire A și frecvența limită ν_0 sînt neglijabile față de $\frac{mv^2}{2}$ și ν, ecuațiile menționate se reduc la relația simplă:

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} = e\Phi. \qquad \text{(VII, 3—5)}$$

Relația poate fi utilizată, de asemenea, la determinarea constantei lui Planck, după procedeul schițat mai sus.

Să menționăm, în sfîrșit, că producerea razelor X în tubul Coolidge (fig. VI—9) constituie *fenomenul fotoelectric invers*. Ecuația lui Einstein în forma (VII, 3—5) este valabilă și în acest caz; ea poate fi de asemenea utilizată pentru evaluarea constantei lui Planck.

---

[1]) R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, **7**, 362 (1916).

Capitolul VIII

PRIMELE MODELE ATOMICE

Pe măsură ce se acumulau date experimentale concludente pentru structura atomilor, se succedau şi încercările de elaborare a noi teorii atomice. Cele mai multe nu mai prezintă azi decît cel mult o însemnătate istorică.

La un model atomic judicios a ajuns însă Rutherford (1911) pe baza rezultatelor experimentale obţinute prin studiul împrăştierii particulelor α prin materie. Este un model dinamic în care electronii care formează învelişul exterior al nucleului, se găsesc în mişcare, pe traiectorii (cercuri, elipse) care înconjură nucleul. Pentru ca sistemul să prezinte stabilitate mecanică, forţa cu care un electron este atras de nucleu trebuie să fie echilibrată prin forţa centrifugă corespunzătoare. Este suficient, în acest scop, să i se atribuie electronului o viteză de rotaţie convenabilă.

În asemenea condiţii însă sistemul nu prezintă stabilitate electrodinamică. Parcurgînd o traiectorie curbă, electronul posedă acceleraţie şi după legile electrodinamicii clasice el trebuie să iradieze energie. Cum energia iradiată nu ar putea proveni decît din energia potenţială a sistemului nucleu-electron şi din energia cinetică a electronului, prin iradiere, electronul s-ar apropia mereu de nucleu, parcurgînd un drum în formă de spirală, pînă cînd s-ar prăvăli pe nucleu. Deoarece viteza electronului ar creşte continuu, sistemul ar trebui să iradieze un continuum de frecvenţe, ceea ce este în total dezacord cu experienţa.

Modelul atomic al lui Rutherford este incompatibil cu cerinţa electrodinamicii clasice ca o sarcină electrică în mişcare accelerată să iradieze în orice împrejurare. Pentru a asigura deplină stabilitate edificiului atomic, sîntem astfel constrînşi să admitem cel puţin o excepţie de la acest postulat: la scara atomilor şi moleculelor.

Acest pas curajos a fost făcut de Niels Bohr[1]). Pentru a dezvolta modelul lui Rutherford, el a introdus următoarele postulate:

— Există traiectorii staţionare pe care electronul le parcurge fără să iradieze energie. Din mulţimea traiectoriilor care pot fi determinate cu ajutorul mecanicii clasice, traiectoriile staţionare sînt selecţionate aplicînd principii cuantice.

— Emisia sau absorbţia de radiaţii are loc cînd electronul trece (sare) de pe o traiectorie staţionară de energie superioară pe una de energie inferioară sau invers. Frecvenţa radiaţiei astfel emise este deter-

---

[1]) N. Bohr, *Phil. Mag.*, (6), 26, 1, 476, 857 (1913).

minată de diferența de energie a celor două stări atomice, conform relațiilor de transformare a energiei valabile pentru fenomenul fotoelectric.

Valabilitatea acestor postulate poate fi îndeaproape verificată la atomi hidrogenoizi, pentru care calculele pot fi efectuate cu exactitate.

1. MODELUL ATOMIC AL LUI BOHR. SPECTRELE HIDROGENOIZILOR

Pentru generalizare vom considera atomi hidrogenoizi formați dintr-un nucleu de sarcină pozitivă Ze și un electron de sarcină e, care se mișcă pe orbită *circulară* în jurul nucleului. Cînd $Z = 1$, sistemul reprezintă chiar atomul de hidrogen; pentru $Z = 2$ atomul de heliu simplu ionizat He^+, pentru $Z = 3$ — atomul de litiu dublu ionizat Li^{++} și așa mai departe. Într-o primă aproximație să presupunem că nucleul care este cu mult mai greu decît electronul rămîne imobil.

Deoarece, așa cum a reieșit din studiul împrăștierii particulelor α, legile electrostaticii se aplică în interiorul atomilor, forța de atracție exercitată de nucleu asupra electronului este $\frac{Ze^2}{r^2}$, r fiind distanța care separă electronul de nucleu. La viteza de rotație ω a electronului, de masă m, va corespunde o forță centrifugă egală cu $m\omega^2 r$. Presupunînd că mișcarea electronului pe traiectorii staționare poate fi descrisă cu ajutorul mecanicii clasice, pentru stabilitatea dinamică a sistemului trebuie să existe egalitate între forța de atracție și forța centrifugă:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = m\omega^2 r. \qquad \text{(VIII, 1—1)}$$

Alegerea traiectoriilor se face aplicînd condiția de cuantificare dată de ecuația (VII, 2—2) în care $p = p_\varphi = mr^2\omega$, unde p_φ reprezintă momentul de rotație. Coordonata de poziție q este dată prin unghiul de rotație φ. Putem astfel scrie consecutiv:

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = mr^2\omega \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi mr^2\omega,$$

$$2\pi mr^2\omega = nh; \; n = 1, 2, \ldots, \qquad \text{(VIII, 1—2)}$$

unde n este numărul cuantic.

Rezolvînd sistemul de ecuații (VIII, 1—1) și (VIII, 1—2) în raport cu r și ω se obțin razele traiectoriilor staționare și vitezele unghiulare cu care electronul parcurge aceste traiectorii:

$$\left.\begin{aligned} r &= \frac{h^2}{4\pi^2 mZe^2} n^2, \\ \omega &= \frac{8\pi^3 mZ^2e^4}{h^3} \cdot \frac{1}{n^3}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII, 1—3)}$$

Deoarece numărul cuantic n ia numai valori întregi și pozitive, r și ω iau valori discontinue. În figura VIII—1 sînt trase primele traiectorii în care partea constantă a fost luată arbitrar egală cu 0,1 cm.

Punînd $Z = 1$ și $n = 1$ în expresia razei r, se obține raza atomului de hidrogen în starea sa fundamentală. Ținînd seamă de valorile constantelor m, e, h se obține:

$$r_H = 0{,}532 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

o rază de ordinul de mărime cerut de teoria cinetică a materiei.

Energia sistemului se află însumînd energia sa cinetică E_c și potențială E_p care au respectiv valorile: $E_c = \frac{1}{2} mr^2 \omega^2$, $E_p = -\frac{Ze^2}{r}$. Ținînd seamă de (VIII, 1—1) rezultă:

$$\frac{1}{2} m \omega^2 r^2 = \frac{Ze^2}{2r}.$$

În consecință:

$$E = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r}. \qquad \text{(VIII, 1 — 4)}$$

Energia totală a hidrogenoidului este deci jumătate din energia sa potențială. Introducînd în (VIII, 1—4) raza r din (VIII, 1—3) se obține expresia energiei:

$$E = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \infty. \qquad \text{(VIII, 1—5)}$$

Ca și la oscilatorul armonic, energia hidrogenoidului nu poate lua decît un șir de valori discrete, care se deosebesc firește, de ale oscilatorului.

Energia hidrogenoidului este astfel normată încît în stare fundamentală ($n = 1$) are valoare minimă și crește pe traiectoriile mai îndepărtate de nucleu odată cu numărul cuantic n. În stare fundamentală hidrogenoidul posedă deci cea mai mare stabilitate. Lăsat liber sistemul hidrogenoid tinde să ajungă în această stare.

Trecerea electronului de pe o orbită staționară caracterizată prin numărul cuantic n_2 și energia E_2, pe altă orbită de număr cuantic n_1 și energie E_1 se face prin salt. Această trecere este însoțită de emisia unei radiații, cînd $n_2 > n_1$ sau de absorbția radiației cînd $n_2 < n_1$. Emisia sau absorbția radiației se produce pe contul variației energiei sistemului $E_2 - E_1$, conform relației de transformare, proprie fenomenului fotoelectric:

$$E_2 - E_1 = h\nu, \qquad \text{(VIII, 1—6)}$$

ν fiind frecvența radiației. Ținînd seamă de (VIII, 1—5) se obține pentru frecvența emisă:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2 > n_1. \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

BCU IAȘI BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

Frecvența radiației astfel emisă este complet diferită de frecvența mecanică $\nu_{mec} = \frac{\omega}{2\pi}$ pe care electronul o datorează vitezei sale unghiulare ω, frecvență care poate fi dedusă imediat din (VIII, 1—2). Acest rezultat, în izbitoare contradicție cu reprezentarea din electrodinamica clasică, decurge din conținutul profund original al postulatului privitor la frecvență, exprimat prin relația (VIII, 1—2).

Divizînd (VIII, 1—7) prin c (viteza luminii) se obține expresia numărului de unde $\tilde{\nu}$ al radiației emisă de hidrogenoid:

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \; n_2 > n_1. \qquad \text{(VIII, 1—8)}$$

care pentru hidrogen ($Z = 1$), devine:

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \; n_2 > n_1. \qquad \text{(VIII, 1—9)}$$

Punînd:

$$\mathrm{R} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3},$$

se ajunge la relația formal identică cu formula spectrală a hidrogenului (VI, 3—2):

$$\tilde{\nu} = \mathrm{R}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2 > n_1.$$

Înlocuind, în expresia constantei R, mărimile m, e, c, h prin valorile lor, rezultă:

$$\mathrm{R} = 109\,650$$

o valoare foarte apropiată de constanta lui Rydberg (109 677). Avînd în vedere erorile care afectează mărimile microfizice m, e, h care intră în expresia constantei R, concordanța dintre aceasta și constanta lui Rydberg, determinată experimental, trebuie considerată ca excelentă.

Teoria lui Bohr conduce deci la formula spectrală a hidrogenului (VIII, 1—9) în care însă constanta lui Rydberg este raportată la mărimi fizice universale. Făcînd succesiv:

$n_1 = 1$	$n_2 = 2, 3, 4, \ldots$	$n_1 = 4$	$n_2 = 5, 6, 7 \ldots$
$n_1 = 2$	$n_2 = 3, 4, 5, \ldots$	$n_1 = 5$	$n_2 = 6, 7, 8 \ldots$
$n_1 = 3$	$n_2 = 4, 5, 6, \ldots$		

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se regăsesc formulele seriilor spectrale ale hidrogenului: a seriei Lyman, a seriei Balmer etc... Rezultatul constituie o strălucită confirmare a teoriei.

În figura VIII—1 este înfăţişat mecanismul emisiei celor cinci serii din spectrul hidrogenului. Razele traiectoriilor staţionare au fost dimensionate la scară, conform ecuaţiei (VIII, 1—3) în care partea constantă a fost luată arbitrar egală cu 0,1 cm.

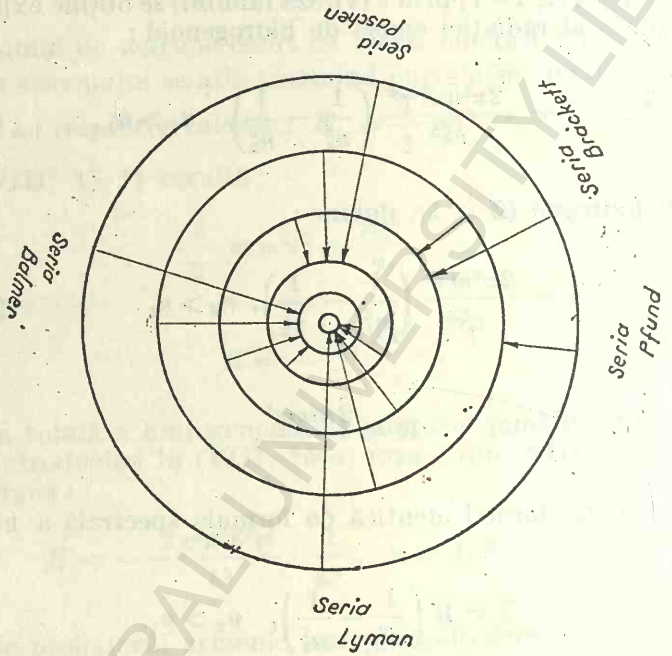


Fig. VIII—1. — Emisia seriilor spectrale ale hidrogenului.

Mecanismul emisiei se înţelege din figură. Diferenţa dintre energia hidrogenoidului cînd electronul scapă de atracţia nucleului E_∞ ($r = \infty$, $n = \infty$) şi energia sa în stare fundamentală E_1 ($n = 1$) reprezintă *energia de ionizare* a sistemului:

$$E_\infty - E_1 = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2}. \qquad \text{(VIII, 1—7')}$$

Pentru hidrogen ($Z = 1$) energia de ionizare este egală cu 13,6 electronivolţi[1].

Pentru heliul simplu ionizat ($Z = 2$), ecuaţia (VIII, 1—8) devine:

$$\tilde{\nu} = 4R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

[1]) 1 eV = 23,053 kcal/mol (atom) gram.

sau :

$$\tilde{\nu} = R\left[\frac{1}{\left(\frac{n_1}{2}\right)^2} - \frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right]. \qquad \text{(VIII, 1—10)}$$

Punînd succesiv :

$$n_1 = 2, \qquad n_2 = 3, 4, \ldots$$
$$n_1 = 3, \qquad n_2 = 4, 5, \ldots$$
$$n_1 = 4, \qquad n_2 = 5, 6, \ldots$$

se regăsesc seriile din spectrul heliului : seria lui Lyman, a lui Fowler, a lui Pickering.

În acelaşi fel se obţin seriile din spectrul litiului dublu ionizat Li^{++}, al magneziului triplu ionizat Mg^{+++} şi aşa mai departe. Datele experimentale spectroscopice confirmă prevederile teoriei.

Am văzut în paragraful VI, 3 că constanta lui Rydberg din formula spectrală a hidrogenului nu este identică cu cea din formula spectrală a heliului, aşa cum ar reieşi din ecuaţiile (VIII, 1—9) şi (VIII, 1—10). Această diferenţă se explică dacă se ţine seama că nucleul hidrogenoizilor nu este imobil, aşa cum s-a presupus mai sus, ci se mişcă împreună cu electronul în jurul centrului comun de greutate.

Fie, într-adevăr, r_1 şi r_2 distanţa nucleului şi electronului de la centrul de greutate şi M, m masele lor. Cele două distanţe rezultă din relaţiile :

$$r_1 + r_2 = r, \; Mr_1 = mr_2.$$

Se obţin ecuaţiile :

$$r_1 = \frac{m}{M+m} r \; ; \; r_2 = \frac{M}{M+m} r. \qquad \text{(VIII, 1—11)}$$

Ecuaţia (VIII, 1—1) trebuie înlocuită acum prin ecuaţia :

$$\frac{Ze}{r^2} = m\omega^2 r_2,$$

care, ţinînd seamă de (VIII, 1—11) ia forma :

$$\frac{Ze}{r^2} = \frac{mM}{M+m}\omega^2 r.$$

Tot astfel, ecuaţia (VIII, 1—2) se înlocuieşte prin ecuaţia :

$$2\pi\left(Mr_1^2\omega + mr_2^2\omega\right) = nh.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd din nou seamă de (VIII, 1—11), aceasta devine:

$$2\pi \frac{mM}{M+m} r^2\omega = n\,h.$$

Expresia $\frac{mM}{M+m}$ constituie așa-numita masă redusă μ a sistemului. Între valorile inverse ale maselor M, m și μ există relația evidentă:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}. \qquad \text{(VIII, 1—12)}$$

Ecuațiile (VIII, 1—1) și (VIII, 1—2) își păstrează deci valabilitatea, cu condiția ca în locul masei m să se introducă masa redusă:

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \mu\omega^2 r, \qquad \text{(VIII, 1—1')}$$

$$2\pi\mu r^2\omega = n\,h. \qquad \text{(VIII, 1—2')}$$

Înlocuind masa m prin masa redusă, toate ecuațiile deduse mai înainte rămîn valabile. Constanta lui Rydberg ia, pentru hidrogen, valoarea:

$$R_H = \frac{2\pi^2 e^4}{ch^3} \cdot \frac{mM_H}{M_H + m} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{M_H}}, \qquad \text{(VIII, 1—13)}$$

iar pentru heliu, valoarea diferită:

$$R_{He} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m}{M_{He}}}. \qquad \text{(VIII, 1—14)}$$

Însemnînd cu R_∞ valoarea constantei lui Rydberg pentru $M = \infty$ rezultă succesiv:

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3},$$

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M_H}}, \quad R_{He} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M_{He}}}. \qquad \text{(VIII, 1—15)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Raportul dintre cele două constante:

$$\frac{R_H}{R_{He}} = \frac{1+\frac{m}{M_{He}}}{1+\frac{m}{M_H}} \qquad \text{(VIII, 1—16)}$$

este subunitar; deci $R_H < R_{He}$, așa cum s-a arătat în paragraful VI — 3.

Este ușor de văzut că pentru toți ceilalți hidrogenoizi, constanta lui Rydberg este mai mică decît R_∞ și mai mare decît R_H. Astfel pentru deuteriu[1]), ea are valoarea 109 707,419. Diferențele dintre lungimile de undă care rezultă sînt foarte mici, așa cum reiese din tabloul VIII—1

TABLOUL VIII—1

λ_D, Å	λ_H, Å	$\Delta\lambda$	
		exp.	calc.
1 215,664	1 215,334	0,330	0,330
1 025,718	1 025,439	0,279	0,279
972,533	972,269	0,264	0,266

în care sînt date lungimile de undă ale primelor radiații din seria Lyman, corespunzătoare spectrelor hidrogenului și deuteriului. Sînt însă suficiente pentru a putea fi măsurate exact. În ultima coloană din tablou sînt date diferențele calculate cu ajutorul teoriei lui Bohr. Concordanța acestora cu valorile experimentale este excelentă.

În figura VIII—2 este reprezentată variația constantei lui Rydberg cu masa nucleului hidrogenoid. Pentru atomii grei, valorile constantei se apropie asimptotic de R_∞.

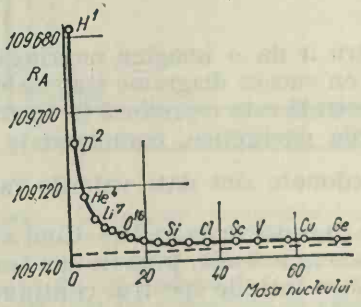


Fig. VIII—2. — Variația constantei R cu Z.

Aplicații: Constantele R_H și R_{He} fiind cunoscute cu mare exactitate, ecuația (VIII, 1—16) poate fi utilizată pentru determinarea rapor-

[1]) Pentru istoricul descoperirii izotopului greu al hidrogenului: E. V. Spolski, op. cit., p. 283; M. A. Eliașevici, „Spectroscopia atomică și moleculară", traducere din l. rusă, București, 1966, p. 198.

BCU IAȘI / CENTRUL DE RESURSE PENTRU BIBLIOTECI

tului dintre masa electronului și masa atomului de hidrogen. Știind că masa M_{He} este egală cu 3,969 M_H, se obține:

$$\frac{m}{M_H} = \frac{1}{1850},$$

în bun acord cu valorile găsite pe alte căi.

Tot astfel, din expresia constantei R_∞ se poate obține valoarea exactă a constantei lui Planck:

$$h = \left(\frac{2\pi^2 e^5}{cR_\infty} \cdot \frac{m}{e}\right)^{1/3}.$$

Punînd $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. abs., $e/m = 1{,}759 \cdot 10^7$ u.e.m. abs.; $c = 2{,}9977 \cdot 10^{-10}$ cm, se obține rezultatul:

$$h = 6{,}6236 \cdot 10^{-27} \text{ ergi.s.}$$

Să observăm, în încheiere, că teoria lui Bohr lasă fără răspuns probleme importante: mecanismul „săriturii" electronului între traiectorii staționare, intensitatea, polarizarea și faza radiațiilor emise. Pe calea explorării structurii atomilor și a fenomenelor intraatomice, teoria lui Bohr este numai o etapă. Aceasta nu trebuie să împiedice utilizarea sa și valorificarea realei sale eficiențe.

2. DIAGRAME SPECTRALE

Pentru a da o imagine cuprinzătoare despre spectrele atomice se utilizează cu succes diagrame spectrale. Pentru atomul de hidrogen, diagrama spectrală este reprodusă în figura VIII—3. Liniile orizontale reprezintă stările energetice, caracterizate prin numerele cuantice 1, 2, ...

În ordonate sînt date valorile raportului $\frac{R_H}{n^2}$, în stînga în eV iar în dreapta în numere de unde $\tilde{\nu}$. Cînd n crește, distanța dintre nivelele succesive de energie scade, pînă ce acestea încep aproape să se confunde. De aici înainte se întinde spectrul continuu al atomului de hidrogen, în care energiile sistemului nu mai sînt cuantificate.

Pentru diferitele stări cuantice energiile fiind negative, energia scade de sus în jos, pe cînd termenii spectrali cresc în acest sens. Contarea energiei începe de la punctul contopirii nivelelor.

Tranzițiile între nivele sînt indicate prin săgeți și sînt grupate pe serii spectrale. Fiecare serie grupează tranzițiile de pe toate nivelele superioare de energie spre același nivel inferior. Numărul de unde al radiațiilor

poate fi determinat cu ajutorul datelor de pe ordonata din dreapta, ca diferență a termenilor corespunzători stării inițiale și finale din tranziția considerată.

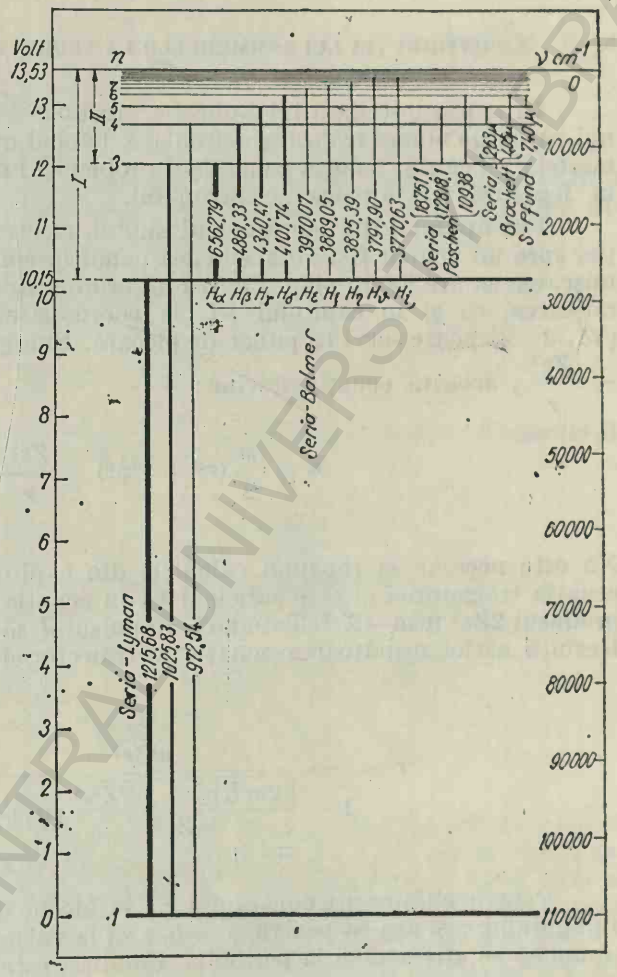


Fig. VIII—3. — Diagrama spectrală a hidrogenului.

Linia de confundare a nivelelor energetice — limita seriei — corespunde energiei de ionizare a atomului, cînd energia sistemului (nucleu — electron) ia convențional valoarea zero. Această linie împarte astfel planul diagramei în două regiuni: sub linie, energia sistemului este negativă, deasupra sa energia este pozitivă. Fie ΔE surplusul de energie pozitivă a sistemului. Atunci cînd electronul sare din această stare pe o traiectorie staționară de număr cuantic n, numărul de unde $\tilde{\nu}$ al radiației emise va fi dat de relația:

$$\tilde{\nu} = \frac{R}{n^2} + \frac{\Delta E}{hc}, \qquad \text{(VIII, 2 — 1)}$$

în care diferitele mărimi au semnificările cunoscute. Cum $\Delta E > 0$, $\tilde{\nu}$ va fi mai mare decît numărul de undă corespunzător radiației limită (ν maxim) din serie. Totodată ΔE putînd varia continuu, frecvența și numărul de unde al radiațiilor emise vor lua valori continuu:

se obține spectrul continuu de *emisie* al hidrogenului. În procesul invers ia naștere spectrul său continuu *de absorbție*. Să se observe că spectrul continuu de emisie indică îmbinarea ionului pozitiv (a nucleului) cu electronul, pe cînd spectrul continuu de absorbție oglindește procesul invers — de separare a electronului de atom.

3. CONTRIBUȚIA LUI SOMMERFELD LA TEORIA HIDROGENOIZILOR

În teoria inițială a lui Bohr s-a presupus că în hidrogenoid electronul parcurge numai traiectorii circulare. Făcînd un pas mai departe, Sommerfeld[1]) a căutat soluția generală a problemei lui Keppler care se pune în legătură cu mișcarea electronului.

Presupunînd din nou nucleul imobil, electronul rămîne supus atracției spre un centru fix. În asemenea condiții, conform mecanicii clasice, mișcarea sa are loc în plan. Pentru determinarea traiectoriei vom raporta mișcarea, ca și în capitolul VI, la coordonatele polare r, φ. Ecuația (VI, 2—2) poate servi ca punct de plecare. Energia potențială fiind acum $-\frac{Ze^2}{r}$, această ecuație devine:

$$E = \frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{Ze^2}{r}. \qquad \text{(VIII, 3—1)}$$

Nu este necesar să repetăm calculele din capitolul VI pentru a obține ecuația traiectoriei ci este suficient ca în ecuația (VI, 2—5) să înlocuim produsul $2Ze^2$ prin $-Ze^2$. Totodată, impulsul J să-l notăm acum prin p_φ. Rezultă astfel următoarea ecuație a traiectoriei:

$$r = \frac{\frac{p_\varphi^2}{mZe^2}}{1 - \frac{\sqrt{2mEp_\varphi^2 + m^2Z^2e^4}}{mZe^2}\cos(\varphi - \varphi_0)}.$$

Pentru eliminarea constantei φ_0 să facem din axa OY latura fixă a unghiului φ și așa ca pentru $\varphi = 0$, r să ia valoarea minimă, adică electronul să se afle atunci la periheliu. Condiția este îndeplinită cînd numitorul ia valoarea maximă, ceea ce are loc cînd $\cos(\varphi - \varphi_0) = -1$, adică $\cos\varphi_0 = \cos\pi$. Ecuația traiectoriei ia deci forma:

$$r = \frac{\frac{p_\varphi^2}{mZe^2}}{1 + \frac{\sqrt{2mEp_\varphi^2 + m^2Z^2e^4}}{mZe^2}\cos\varphi}. \qquad \text{(VIII, 3—2)}$$

---

[1]) A. Sommerfeld, *Ber. Münch. Akad.*, 1915, p. 425; *Ann. Phys.*, (4), **51**, 1, 125 (1916). „Atombau und Spektrollinien", Braunschweig, 1919.

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este o secțiune conică, pentru a cărei excentricitate ε și parametru p rezultă expresiile:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2mEp_\varphi^2 + m^2Z^2e^4}}{mZe^2}, \qquad \text{(VIII, 3—3)}$$

$$\varepsilon p = \frac{p_\varphi^2}{mZe^2}.$$

Traiectoria poate fi o iperbolă, parabolă sau elipsă, după cum excentricitatea ε este mai mare, egală sau mai mică decît unitatea. În acest din urmă caz:

$$\frac{\sqrt{2mEp_\varphi^2 + m^2Z^2e^4}}{mZe^2} < 1.$$

De aici rezultă:

$$E < 0,$$

care caracterizează, într-adevăr, stările hidrogenoidului. Traiectoriile electronului sînt deci elipse.

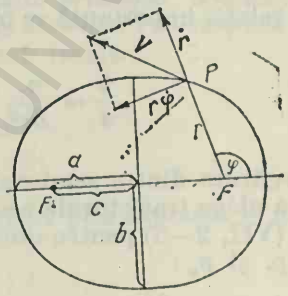


Fig. VIII—4.—Elementele mișcării pe elipsă.

În figura VIII—4 sînt reprezentate elementele mișcării pe o elipsă. La viteza radială $\dot{r}$ corespunde impulsul radial $p_r = m\dot{r}$ iar la viteza azimutală $r\dot{\varphi}$, impulsul azimutal (de rotație sau orbital) $p_\varphi = mr^2\dot{\varphi}$. Sînt de asemenea reprezentate în figură cîteva elemente geometrice ale elipsei: F, F sînt focarele sale, a și b semiaxele (mare și mică) iar c semidistanța dintre focare. Semnificarea excentricității și parametrului rezultă din relațiile:

$$\varepsilon = \frac{c}{a}; \quad p = \frac{b^2}{c}; \quad \varepsilon p = \frac{b^2}{a}.$$

Importanță prezintă legătura dintre mărimile care caracterizează mișcarea și semiaxele elipsei. Pentru a deduce valoarea semiaxei mari, ne folosim de relația:

$$a = \frac{b^2}{a}\,\frac{a^2}{b^2},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care raportul $\frac{b^2}{a}$ este dat de (VIII, 3—3). Urmează să se calculeze $\frac{a^2}{b^2}$. De pe figură rezultă:

$$b^2 = a^2 - c^2 = a^2\left(1 - \frac{c^2}{a^2}\right) = a^2(1 - \varepsilon^2); \quad \frac{b^2}{a^2} = 1 - \varepsilon^2.$$

Deci:

$$\frac{b^2}{a^2} = 1 - \frac{2mEp_\varphi^2 + m^2Z^2e^4}{m^2Z^2e^4} = -\frac{2Ep_\varphi^2}{mZ^2e^4}.$$

Cum:

$$\frac{b^2}{a} = \frac{p_\varphi^2}{mZe^2},$$

se obține relația:

$$a = -\frac{Ze^2}{2E}, \qquad \text{(VIII, 3—4)}$$

care exprimă legătura dintre energia sistemului și semiaxa mare a traiectoriei electronului.

A doua relație importantă se obține din raportul $\frac{b^2}{a^2}$:

$$\frac{b}{a} = \frac{p_\varphi}{Ze^2}\sqrt{-\frac{2E}{m}}, \qquad \text{(VIII, 3—5)}$$

care indică legătura dintre semiaxa mică b și impulsul azimutal p_φ.

Pentru a alege traiectoriile reale ale electronului se introduc condițiile cuantice (VII, 2—3) pentru două grade de libertate, corespunzătoare impulsurilor p_r și p_φ:

$$J_1 = \oint p_r \, dr = n_r h, \quad J_2 = \oint p_\varphi \, d\varphi = n_\varphi h \qquad \text{(VIII, 3—6)}$$

n_r și n_φ fiind *numărul cuantic radial* și respectiv *numărul cuantic azimutal*. Deoarece φ este o variabilă ciclică, p_φ este constant și a doua integrală conduce la rezultatul:

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi p_\varphi; \quad p_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi}. \qquad \text{(VIII, 3—6')}$$

Calculele, cu mult mai laborioase, pentru efectuarea primei integrale sînt dezvoltate în apendice[1]). Se obține:

$$-2\pi p_\varphi + 2\pi(1 - \varepsilon^2)\frac{a^3}{b^3} p_\varphi = n_r h.$$

[1]) Apendice I.

BCU IAȘI / FONDUL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de (VIII, 3—6), rezultă succesiv :

$$-n_\varphi h + (1-\varepsilon^2)\frac{a^3}{b^3}n_\varphi h = n_r h\,; \quad (1-\varepsilon^2)\frac{a^3}{b^3} = \frac{n_r+n_\varphi}{n_\varphi},$$

cum $(1-\varepsilon^2) = \dfrac{b^2}{a^2}$, se obține relația :

$$\frac{b}{a} = \frac{n_\varphi}{n_r+n_\varphi}, \qquad \text{(VIII, 3—7)}$$

care exprimă legătura dintre raportul semiaxelor elipselor și numerele cuantice care caracterizează stările sistemului.

Ecuațiile (VIII, 3—5) și (VIII, 3—7) conduc imediat la expresia energiei :

$$E = -\frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^2}\cdot\frac{1}{(n_r+n_\varphi)^2} = -\frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^2}\cdot\frac{1}{n^2}, \qquad \text{(VIII, 3—8)}$$

în care suma celor două numere cuantice n_r și n_φ a fost înlocuită prin n care ia acum numele de *număr cuantic principal*. Numărul cuantic azimutal n_φ a fost *numit număr cuantic secundar*; se notează cu k. Relația (VIII, 3—7) poate fi scrisă deci și sub forma :

$$\frac{b}{a} = \frac{k}{n}. \qquad \text{(VIII, 3—7')}$$

Înlocuind în (VIII, 3—4) energia E prin expresia sa din (VIII, 3—8) rezultă expresia semiaxei mari :

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 mZe^2}(n_r+n_\varphi)^2 = \frac{h^2}{4\pi^2 mZe^2}n^2. \qquad \text{(VIII, 3—9)}$$

Pe cînd semiaxa mare depinde numai de numărul cuantic principal, semiaxa mică depinde și de numărul cuantic secundar.

Comparînd relațiile (VIII, 3—9) și (VIII, 3—8) cu (VIII, 1—3) și (VIII, 1—5) se vede că deși s-au utilizat două condiții cuantice (VIII, 3—6), rezultatele finale nu diferă de cele obținute în cazul traiectoriilor circulare, pentru o singură condiție de cuantificare. Deosebirea constă numai în faptul că acum numărul cuantic n este suma numerelor cuantice n_r și n_φ. Acest rezultat se explică prin caracterul degenerat al mișcării periodice a electronului pe elipsă. Să consemnăm și relația :

$$J_1 + J_2 = (n_r+n_\varphi)h = nh \qquad \text{(VIII, 3—10)}$$

de care ne vom folosi mai jos.

Ecuația (VIII,3—7) permite selecționarea traiectoriilor staționare reale ale electronului. Pentru exemplificare să considerăm cîteva cazuri.

BCU FUNDAMENTAL UNIVERSITY LIBRARY

Cînd $n = 1$, se pot prezenta următoarele posibilităţi:

$n_r = 1, n_\varphi = 0$; traiectoria electronului este pendulară; $\varepsilon = 1, \frac{b}{a} = 0$

$n_r = 0, n_\varphi = 1$; „ „ este cerc; $\varepsilon = 0, \frac{b}{a} = 1$

În starea fundamentală a hidrogenoidului, traiectoria electronului este un cerc de rază:

$$\frac{h^2}{4\pi^2 mZe^2},$$

ca şi în teoria iniţială a lui Bohr.

Cînd $n = 2$, sînt de considerat cazurile:

$n_r = 2,\ n_\varphi = 0$: traiectoria electronului este pendulară; $\varepsilon = 1, \frac{b}{a} = 0$

$n_r = 1,\ n_\varphi = 1$; traiectoria electronului este elipsă; $\varepsilon = \frac{3}{2},\ \frac{b}{a} = \frac{1}{2}$

$n_r = 0,\ n_\varphi = 2$: traiectoria electronului este cerc; $\varepsilon = 0, \frac{b}{a} = 1$

Să considerăm la fel şi cazul cînd $n = 3$:

$n_r = 3,\ n_\varphi = 0$; traiectoria electronului este pendulară; $\varepsilon = 1, \frac{b}{a} = 0$

$n_r = 2, n_\varphi = 1$; traiectoria electronului este elipsă; $\varepsilon = \frac{\sqrt{8}}{3},\ \frac{b}{a} = \frac{1}{3}$

$n_r = 1,\ n_\varphi = 2$; traiectoria electronului este elipsă; $\varepsilon = \frac{\sqrt{5}}{3},\ \frac{b}{a} = \frac{2}{3}$

$n_r = 0, n_\varphi = 3$; traiectoria electronului este cerc; $\varepsilon = 0,\ \frac{b}{a} = 1$

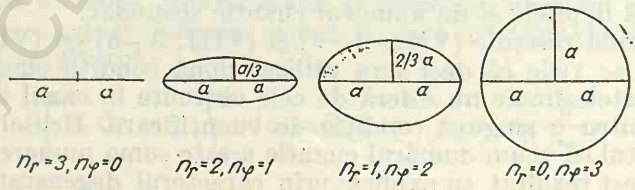


Fig. VIII—5. — Traiectoriile electronului cînd $n = 3$.

Acestui din urmă caz îi corespund traiectoriile din figura VIII—5. Cu cît numărul cuantic azimutal n_φ este mai mic, cu atît mai mică este distanţa minimă la care electronul se apropie de nucleu şi cu atît mai mare distanţa maximă la care electronul se îndepărtează de nucleu.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul general, cînd numărul cuantic principal este n, rezultă $(n-1)$ elipse și un cerc, în afară de traiectoria pendulară. Raportul semiaxelor elipselor ia respectiv valorile $\frac{1}{n}, \frac{2}{n} \ldots \frac{n-3}{n}, \frac{n-1}{n}$; cercului îi corespunde $\frac{b}{a} = 1$.

Revenindu-i electronului mai multe traiectorii staționare pentru aceeași valoare a energiei, există mai multe posibilități pentru emisia aceleiași radiații. Spre exemplu, pentru emisia radiației H_α, electronul poate sări de pe una din cele trei traiectorii curbe din figura VIII—5 ($n = 3$) pe una din cele două traiectorii ale nivelului imediat inferior de energie ($n = 2$). Există deci, în total, șase posibilități. Trecerea electronului avînd loc între aceleași nivele de energie, ia naștere aceeași radiație H_α.

Să mai menționăm că pentru caracterizarea traiectoriilor sînt acum necesare două cifre: n pentru a indica numărul cuantic principal și k pentru numărul cuantic secundar. Notația adoptată este n_k. Spre exemplu, pentru cazul concret de sus (fig. VIII—5) avem traiectoriile: 3_1, 3_2, 3_3. Traiectoria pendulară se neglijează.

4. CUANTIFICAREA ÎN SPAȚIU

Am considerat mai înainte mișcarea în plan a electronului hidrogenoizilor căreia i s-au atribuit două grade de libertate. Pentru generalizare, să privim și mișcarea electronului în spațiul tridimensional, căreia îi revin acum trei grade de libertate. În felul acesta, avem posibilitate să determinăm atît mișcarea electronului pe traiectorie cît și orientarea în spațiu a planului traiectoriei.

Vom face din nou abstracție de mișcarea nucleului, de care vom putea ține seamă introducînd în formulele finale, așa cum am arătat mai înainte, masa redusă în locul masei electronului pe care, din motive ce vor fi arătate, o vom nota prin m_0.

Să caracterizăm poziția electronului prin coordonatele sferice r, ϑ și ψ, —legate de coordonatele rectangulare x, y, z prin cunoscutele ecuații de transformare:

$$x = r \sin \vartheta \cos \psi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \psi, \quad z = r \cos \vartheta.$$

Expresia energiei hidrogenoidului devine atunci:

$$E = \frac{m_0}{2}(\dot{r}^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2 + r^2 \dot{\vartheta}^2) - \frac{Ze^2}{r}, \qquad \text{(VIII, 4—1)}$$

în care notațiile au semnificări cunoscute. Primul grup de termeni reprezintă energia cinetică E_c a sistemului. Formînd expresiile impulsurilor p_r, p_ϑ, p_ψ:

$$p_r = \frac{\partial E_c}{\partial \dot{r}} = m_0 \dot{r}, \quad p_\psi = \frac{\partial E_c}{\partial \dot{\psi}} = m_0 r^2 \sin^2 \vartheta \dot{\psi}, \quad p_\vartheta = \frac{\partial E_c}{\partial \dot{\vartheta}} = m_0 r^2 \dot{\vartheta}$$

și introducîndu-le în (VIII, 4—1) se obține altă expresie a energiei:

$$E = \frac{1}{2m_0}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} p_\psi^2 + \frac{1}{r^2} p_\vartheta^2\right) - \frac{Ze^2}{r}. \qquad \text{(VIII, 4—2)}$$

Deoarece ψ lipsește din această expresie, ea este variabilă ciclică.

Ignorînd degenerarea sistemului, se pot scrie pentru cele trei impulsuri următoarele trei condiții de cuantificare:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \oint p_r \, \mathrm{d}r = n_r h, \\ J_2 &= \oint p_\psi \mathrm{d}\psi = n_\psi h, \\ J_0 &= \oint p_\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta = n_\vartheta h, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VIII, 4—3)}$$

în care n_r este numărul cuantic radial, n_ψ numărul cuantic ecuatorial, iar n_ϑ numărul cuantic latitudinal. Cum ψ este variabilă ciclică, a doua integrală se efectuează imediat:

$$J_2 = 2\pi p_\psi, \quad p_\psi = n_\psi \frac{h}{2\pi}. \qquad \text{(VIII, 4—4)}$$

Pentru celelalte integrale se obțin următoarele rezultate:

$$J_1 = \frac{2\pi m_0 Z e^2}{\sqrt{-2m_0 E}} - 2\pi \sqrt{p_\vartheta^2 + \frac{p_\psi^2}{\sin^2 \vartheta}},$$

$$J_3 = 2\pi \sqrt{p_\vartheta^2 + \frac{p_\psi^2}{\sin^2 \vartheta}} - 2\pi p_\psi.$$

Metode de efectuare a integralelor J_1 și J_3 vor fi redate în apendice II.

Formînd suma $J_1 + J_2 + J_3$ și rezolvînd în raport cu E se obține expresia energiei hidrogenoidului:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{(J_1 + J_2 + J_3)^2}.$$

Cum:

$$J_1 + J_2 + J_3 = (n_r + n_\psi + n_\vartheta)\, h = nh \qquad \text{(VIII, 4—5)}$$

regăsim expresia de mai înainte a energiei:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n_r + n_\psi + n_\vartheta)^2} = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \qquad \text{(VIII, 4—6)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sistemul este dublu degenerat şi guvernat de un singur număr cuantic: numărul cuantic principal n, egal cu suma numerelor cuantice $n_r + n_\psi + n_\vartheta$.

Comparînd condiţiile (VIII, 3—10) şi (VIII, 4—5) rezultă relaţia simplă:

$$n_\psi + n_\vartheta = n_\varphi, \qquad \text{(VIII, 4—7)}$$

care leagă numărul cuantic ecuatorial şi latitudinal de numărul cuantic azimutal.

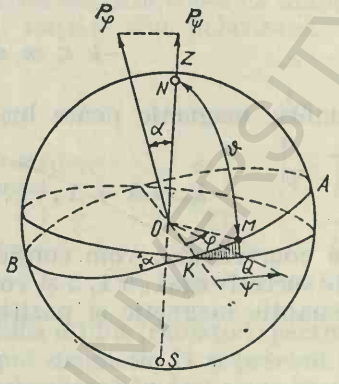


Fig. VIII— 6. — Legătura dintre p_ψ şi p_φ.

Legătura dintre impulsurile p_ψ şi p_φ reiese fără dificultate din figura VIII—6. Pentru o traiectorie determinată al cărei plan face cu planul XOY un unghi α, impulsul constant p_ψ, reprezentat printr-un vector dirijat după axa OZ, este proiecţia impulsului p_φ, de asemenea constant, reprezentat prin vectorul normal pe planul traiectoriei. Deci:

$$p_\psi = p_\varphi \cos\alpha$$

şi ţinînd seama de condiţiile de cuantificare (VIII, 3—6) şi (VIII, 4—4)

$$n_\psi = n_\varphi \cos\alpha, \qquad \text{(VIII, 4—8)}$$

$$\cos\alpha = \frac{n_\psi}{n_\varphi}.$$

Acest rezultat ne arată că suprimînd degenerarea sistemului, pentru ca condiţiile de cuantificare (VIII, 4—3) să rămînă valabile, planul traiectoriei poate lua numai anumite poziţii în spaţiu: cosinusul unghiurilor, fiind egal cu raportul a două numere întregi ia numai valori raţionale. Are loc o *cuantificare în spaţiu* prin care planul traiectoriei electronului ocupă poziţii cu orientări determinate în raport cu o direcţie privilegiată (cum ar fi axa OZ).

Dubla degenerare a mişcării electronului în spaţiu poate fi suprimată prin corecţia de relativitate a vitezei electronului şi prin aplicarea unui cîmp magnetic paralel, spre exemplu, cu axa OZ. Perturbaţiile miş-

cării trebuie să rămînă însă mici astfel ca expresia energiei şi elipsele traiectoriilor să se păstreze. Numărul cuantic n_ψ intervenind în expresia acţiunii cîmpului magnetic asupra energiei hidrogenoidului, este denumit număr cuantic magnetic şi se înseamnă cu m. Introducînd pentru n_φ notaţia k, relaţia (VIII, 4—8) poate fi scrisă sub forma :

$$m = k \cos \alpha . \qquad \text{(VIII, 4—8')}$$

Cum $\cos \alpha$ ia valori cuprinse între $+1$ şi -1, rezultă :

$$-k \leqslant m \leqslant +k . \qquad \text{(VIII, 4—9)}$$

Numărul cuantic magnetic poate lua deci următoarele $(2k + 1)$ valori întregi :

$$-k, -k+1, \ldots 0, 1, \ldots +k . \qquad \text{(VIII, 4—10)}$$

Pentru concretizare, vom considera cazurile cînd numărul cuantic secundar este succesiv egal cu 1, 2 şi vom determina, în fiecare caz, valorile numărului cuantic magnetic şi poziţia în spaţiu a planului traiectoriei. Se obţine :

Pentru $k = 1$:

$$\begin{cases} m = -1, & \alpha = \pi \\ m = 0, & \alpha = \dfrac{\pi}{2} \\ m = +1, & \alpha = 0 \end{cases}$$

Pentru $k = 2$:

$$\begin{cases} m = -2, & \alpha = \pi \\ m = -1, & \alpha = \pi - \dfrac{\pi}{3} \\ m = 0, & \alpha = \dfrac{\pi}{2} \\ m = 1, & \alpha = \dfrac{\pi}{3} \\ m = 2, & \alpha = 0 \end{cases}$$

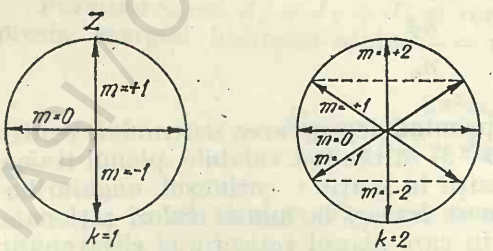


Fig. VIII—7. — Orientarea normalelor la planul de mişcare.

În figura VIII—7 este dată orientarea normalei la planul de mişcare în raport cu axa OZ, pentru cazurile considerate. Poziţiile normalelor se înţeleg din figură fără altă explicaţie.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5. FENOMENUL (EFECTUL) ZEEMAN NORMAL

Sub acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice liniile (radiațiile) spectrale se desfac — se despică — în două sau mai multe linii componente. Despicarea liniilor spectrale în cîmpuri electrice constituie fenomenul (efectul) Stark, iar despicarea acestora în cîmpuri magnetice formează fenomenul (efectul) Zeeman.

În cele ce urmează vom prezenta pe scurt, ca aplicație a introducerii numărului cuantic magnetic, teoria fenomenului Zeeman normal. Descoperit în 1896, fenomenul se caracterizează prin aceea că liniile componente rezultate din despicarea radiației inițiale sînt polarizate.

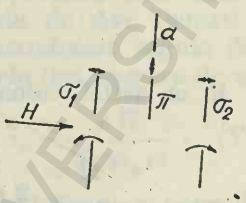


Fig. VIII—8. — Despicarea radiațiilor în fenomenul Zeeman normal.

În figura VIII—8, *a* reprezintă o linie (radiație) spectrală în absența cîmpului magnetic. Aplicînd cîmpul magnetic H și privind perpendicular pe direcția cîmpului, linia *a* apare despicată în trei componente : σ_1, π, σ_2. Componenta centrală are aceeași lungime de undă ca și radiația inițială *a* dar este liniar polarizată într-un plan perpendicular pe direcția cîmpului H, așa cum se arată prin dubla săgeată de deasupra sa. Componenta σ_1 (din stînga) a cărei lungime de undă este mai mică și componenta σ_2 (din dreapta) a cărei lungime de undă este mai mare decît a radiației inițiale sînt polarizate în direcția paralelă cu cîmpul magnetic. Privind radiația *a* paralel cu cîmpul magnetic apar numai două radiații, ale căror lungimi de undă sînt egale cu lungimile de undă ale componentelor de mai înainte dar circular polarizate în sens contrar, așa cum arată săgețile. În acest din urmă caz, cîmpul magnetic este orientat spre cititor.

Teoria influenței cîmpului magnetic asupra liniilor spectrale necesită evaluarea variației de energie a sistemului sub acțiunea cîmpului. În mișcarea sa pe o traiectorie închisă, electronul produce un curent electric a cărui intensitate este dată de relația :

$$J = \frac{e}{\tau},$$

în care τ reprezintă perioada de mișcare. Din electrodinamică se știe însă că acțiunea unui asemenea sistem este echivalentă cu a unui magnet al cărui moment M este dat în valoare de expresia :

$$M = S\frac{J}{c},$$

unde S este suprafaţa subîntinsă de curent iar c viteza de propagare a luminii. În cazul de faţă suprafaţa S este dată de integrala :

$$S = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi} r^2 \, d\varphi = \frac{1}{2\,m_0}\int_0^{2\pi} m_0\, r^2 \, d\varphi = \frac{1}{2\,m_0}\int_0^{2\pi} m_0\, r^2 \frac{d\varphi}{dt}\, dt =$$

$$= \frac{1}{2\,m_0}\int_0^{\tau} m_0\, r^2\, \dot{\varphi}\, dt.$$

Cum $m_0 r^2 \dot{\varphi}$ este impulsul azimutal p_φ care păstrează o valoare constantă, rezultă :

$$S = \frac{p_\varphi}{2\,m_0}\,\tau.$$

Momentul M ia astfel valoare :

$$M = \frac{e}{2\,m_0\,c}\,p_\varphi = \frac{e\,h}{4\pi\,m_0\,c}\,k. \qquad \text{(VIII, 5—1)}$$

Variaţia energiei sistemului ΔE, în urma aplicării unui cîmp magnetic H, este dată de relaţia :

$$\Delta E = M\,H\,\cos\alpha = \frac{e}{2\,m_0\,c}\,p_\varphi\,H\,\cos\alpha,$$

unghiul α avînd semnificarea de mai sus. Dînd impulsului p_φ şi cosinusului valorile lor, deduse mai înainte, relaţia precedentă devine :

$$\Delta E = \frac{e\,h\,H}{4\,\pi\,m_0\,c}\,m. \qquad \text{(VIII, 5—2)}$$

În urma acţiunii cîmpului magnetic energia sistemului ia deci valoarea :

$$E' = E + \frac{e\,h\,H}{4\,\pi\,m_0\,c}\,m. \qquad \text{(VIII, 5—3)}$$

E fiind energia acestuia în absenţa cîmpului.

Fie acum E_1 şi E_2 energiile a două stări ale sistemului între care are loc trecerea electronului, înainte de aplicarea cîmpului magnetic. Numărul de unde $\tilde{\nu}_0$ al radiaţiei astfel emise este :

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{E_2 - E_1}{c\,h}.$$

Energiile E_1' şi E_2' al celor două stări, după aplicarea cîmpului magnetic, iau valorile :

$$E_1' = E_1 + \frac{e\,h\,H}{4\,\pi\,m_0\,c}\,m_1, \quad E_2' = E_2 + \frac{e\,h\,H}{4\,\pi\,m_0\,c}\,m_2,$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

m_1 și m_2 fiind numerele cuantice magnetice. Diferenței de energie $E_2' - E_1'$ îi corespunde acum emisia :

$$\tilde{\nu} = \frac{E_2 - E_1}{c\,h} + \frac{e\,h\,H}{4\pi\,m_0\,c}\,,\ \frac{m_2 - m_1}{h\,c}$$

sau :

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 + \frac{e\,H}{4\pi\,m_0\,c^2}\,\Delta m\,, \qquad \text{(VIII, 5—4)}$$

$$\Delta m = m_2 - m_1\,.$$

Sub influența cîmpului magnetic, radiația spectrală este deci despicată într-un număr de componente care depinde de Δm. Pentru a rămîne în acord cu experiența este suficient să introducem regula de selecție : $\Delta m = \pm 1$ sau 0. Se obțin atunci următoarele trei numere de unde :

$$\tilde{\nu}_{\sigma_1} = \tilde{\nu}_0 + \frac{e\,H}{4\pi\,m_0\,c^2}\,,\quad \tilde{\nu}_\pi = \tilde{\nu}_0\,,\quad \tilde{\nu}_{\sigma_2} = \tilde{\nu}_0 - \frac{e\,H}{4\pi\,m_0\,c^2}\,. \qquad \text{(VIII, 5—5)}$$

Este despicarea care caracterizează fenomenul Zeeman normal.

De remarcat că din ecuația (VIII, 5—4) lipsește constanta lui Planck : fenomenul Zeeman poate fi tratat și pe baza electrodinamicii clasice, aplicînd teoria electronică a lui Lorentz [1]).

Fundamentarea teoretică a regulii de selecție privind variația numărului cuantic magnetic, Δm comportă calcule complicate peste care trecem.

Relativ puține linii spectrale prezintă în cîmpul magnetic despicarea simplă caracteristică pentru fenomenul Zeeman normal. Cele mai multe radiații prezintă o despicare mult mai complexă, constînd dintr-un mare număr de componente. Acest din urmă caz care caracterizează *fenomenul Zeeman anormal* nu poate fi explicat cu ajutorul teoriei dezvoltată mai sus. Fenomenul anormal s-a putut constata chiar și la atomul atît de simplu cum este atomul de hidrogen, relevînd astfel imperfecțiunea teoriei și modelului lui Bohr.

6. MAGNETONUL LUI BOHR

S-a arătat mai sus că momentul magnetic al electronului care se mișcă pe o traiectorie închisă este dat de relația (VIII, 5—1)

$$M = \frac{e\,h}{4\pi\,m_0\,c}\,k.$$

Momentul magnetic este deci cuantificat adică poate lua numai valori care sînt multipli întregi ai unei unități de moment :

$$m_B = \frac{e\,h}{4\pi\,m_0\,c}\,. \qquad \text{(VIII, 6—1)}$$

---

[1]) Vezi spre exemplu : CLEMENS SCHAEFER, op. cit., Bd. III, Berlin, 1950, p. 738.

Această unitate este denumită „magnetonul lui Bohr". Valoarea sa este:

$$9{,}274 \cdot 10^{-21}\ g^{1/2} \cdot cm^{5/2} \cdot s^{-1}. \qquad (VIII, 6-2)$$

Înmulțind această valoare cu numărul lui Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}$) se obține magnetonul lui Bohr pentru un mol de substanță:

$$5\,584\ g^{1/2} \cdot cm^{5/2} \cdot s^{-1}. \qquad (VIII, 6-3)$$

Proiecția momentului pe direcția cîmpului magnetic, M_H, este de asemenea egală cu un număr întreg de magnetoni Bohr. Într-adevăr:

$$M_H = M \cos \alpha .$$

Ținînd seamă de (VIII, 4—8′) și (VIII, 5—1) această relație ia forma:

$$M_H = \frac{e\,h}{4\pi\, m_0\, c}\, m = m\, m_B . \qquad (VIII, 6-4)$$

Existența magnetonului și a cuantificării în spațiu a fost confirmată experimental de Gerlach și Stern[1]) printr-o metodă asupra căreia nu ne vom opri.

7. SPECTRELE ELEMENTELOR ALCALINE

Asemănarea dintre spectrele metalelor alcaline și spectrul hidrogenului (§ VI, 3) sugerează ideea că și emisia spectrelor alcalinelor poate fi raportată la un singur electron, deși în atomii acestor elemente există mai mulți electroni: 3 în atomul de Li, 55 în cel de Cs. Electronul căruia elementele alcaline și alcalinoide (Mg^+, Ca^+, ... Al^{+++}... Si^{+++}...) îi datoresc însușirile lor spectrale este numit „electron luminos". Însușirile spectrelor alcaline fiind prezentate mai înainte (§ VI, 3), rămîne să trecem direct la expunerea teoriei electronului luminos, care oferă elemente pentru explicarea acestor însușiri.

Teoria electronului luminos. Pentru generalizare să considerăm un alcalinoid p-ionizat, p fiind egal cu 1, 2, 3 ... pentru Mg^+, ... Al^{++}... Si^{+++}... Vom presupune că din cei $Z-p$ electroni din alcalinoid $Z-p-1$ electroni, mai apropiați de nucleu, formează împreună cu acesta o unitate materială — *corpul atomic* — în jurul căruia descrie traiectoriile de mișcare electronul mai depărtat de nucleu, *electronul luminos*. Vom însemna prin $Z'e$ *sarcina efectivă* $(p+1)\,e$ a corpului atomic care acționează asupra electronului luminos. În cazul metalelor alcaline $p = 0$ iar $Z' = 1$.

---

[1]) W. Gerlach, O. Stern, *Z. Phys.*, **8**, 110 (1921); **9**, 349 (1922).

În condiţiile date, electronul se mişcă într-un cîmp electric complicat: la potenţialul coulombian $-\frac{Z'e}{r}$ urmează să se adauge acţiuni de dipol, cvadrupol etc., care apar ca termeni de corecţie a potenţialului. Energia potenţială E_p poate fi pusă atunci sub forma:

$$E_p = -\frac{Z' e^2}{r}\left(1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \frac{c_3}{r^3} + \cdots\right),$$

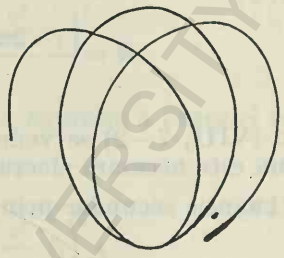


Fig. VIII—9. — Traiectorie în rozetă.

unde $c_1, c_2, c_3 \ldots$ sînt constante. Traiectoriile electronului luminos nu mai sînt acum elipse închise ci elipse cu rotaţie perihelică (mişcare în rozetă): fig. VIII—9. Pentru simplificarea descrierii vom continua însă să le considerăm elipse (sau cercuri). Energia totală a electronului este acum:

$$E = \frac{m_0}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) - \frac{Z' e^2}{r} - c_1\frac{Z' e^2}{r^2} - c_2\frac{Z' e^2}{r^3} - \cdots \qquad \text{(VIII, 7—1)}$$

sau introducînd impulsurile p_r şi p_φ:

$$E = \frac{1}{2m_0}\left(p_r^2 + \frac{1}{r^2}p_\varphi^2\right) - \frac{Z' e^2}{r} - c_1\frac{Z' e^2}{r^2} - c_2\frac{Z' e^2}{r^3} - \cdots$$

(VIII, 7—1′)

Notaţiile au semnificaţiile de mai înainte. Condiţiile de cuantificare sînt ca şi în (VIII, 3—6):

$$\oint p_r\,dr = n_r\,h, \quad \oint p_\varphi\,d\varphi = k\,h,$$

unde $n_r + k = n$. Introducînd expresia impulsului azimutal $p_\varphi = k\frac{h}{2\pi}$ şi limitînd dezvoltarea la termenul de corecţie în c_1, se obţine pentru p_r:

$$p_r = \sqrt{2\,m_0 E + \frac{2m_0 Z' e^2}{r} + \frac{1}{r^2}\left(-\frac{k^2 h^2}{4\pi^2} + 2m_0 Z' e^2 c_1\right)}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condiția de cuantificare a impulsului radial p_r devine :

$$\oint \sqrt{2m_0 E + \frac{2m_0 Z' e^2}{r} + \frac{1}{r^2}\left(-\frac{k^2 h^2}{4\pi^2} + 2m_0 Z' e^2 c_1\right)}\, dr = n_r h . \qquad \text{(VIII, 7—2)}$$

Făcînd $c_1 = 0$, am obține ecuațiile (VIII, 7—1), (VIII, 7—1′) proprii pentru problema lui Kepler în plan, cînd energia este dată de (VIII, 3—8)

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z'^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n_r + k)^2} .$$

Din (VIII, 7—2) se vede imediat că pentru a afla noua expresie a energiei nu este necesară efectuarea calculelor ci este suficient să înlocuim numărul cuantic secundar prin $\overset{*}{k}$ dat de relația :

$$\frac{\overset{*}{k}{}^2 h^2}{4\pi^2} = \frac{k^2 h^2}{4\pi^2} - 2m_0 Z' e^2 c_1 . \qquad \text{(VIII, 7—3)}$$

Energia sistemului ia astfel forma :

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z'^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{(n_r + \overset{*}{k})^2} .$$

Cum însă :

$$\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{c\, h^3} = \mathrm{R} ,$$

expresia energiei devine :

$$E = -\frac{\mathrm{R} Z'^2 h c}{(n_r + \overset{*}{k})^2} = -\frac{\mathrm{R} Z'^2 h c}{\overset{*}{n}{}^2} , \qquad \text{(VIII, 7—4)}$$

unde $\overset{*}{n}$ este *numărul cuantic efectiv*. Din (VIII, 7—3) rezultă mai întîi :

$$\overset{*}{k}{}^2 = k^2 \left(1 - \frac{8\pi^2 m_0 Z' e^2}{k^2 h^2} c_1\right) ,$$

de unde :

$$\overset{*}{k} = k\left(1 - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k^2 h^2} c_1 .\right) \qquad \text{(VIII, 7—5)}$$

$$\overset{*}{k} = k - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k\, h^2} c_1$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Constanta c_1 avînd, ca simplă corecție, valoare redusă, din dezvoltarea parantezei după formula binomului s-au reținut doi termeni. Numărul cuantic efectiv ia deci valoarea:

$$\overset{*}{n} = n_r + \overset{*}{k} = n - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k h^2} c_1. \qquad \text{(VIII, 7—6)}$$

Energia sistemului poate fi scrisă acum sub forma:

$$E = - \frac{\mathrm{R} Z'^2 h c}{\left(n - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k h^2} c_1\right)^2}. \qquad \text{(VIII, 7—7)}$$

Pentru elementele alcaline, la această expresie a energiei corespund termeni spectrali de forma:

$$T = \frac{\mathrm{R}}{\left(n - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k h^2} c_1\right)^2}. \qquad \text{(VIII, 7—8)}$$

Comparînd relațiile (VI, 3—7) și (VIII, 7—8), rezultă imediat semnificarea corecției lui Rydberg:

$$a = - \frac{4\pi^2 m_0 Z' e^2}{k h^2} c_1. \qquad \text{(VIII, 7—9)}$$

Este ușor, de acum, să se stabilească o corelație între corecțiile a_s, a_d, a_d..., și valorile numărului cuantic secundar k. Folosind notațiile din paragraful VI, 3, p. 107 putem scrie:

$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$ .....
a_s	a_p	a_d	a_f .....

Această corelație a fost inițial stabilită de Sommerfeld. Cu cît k este mai mare, cu atît înaintăm mai departe în seriile s, p, d.

Corecția a crește în valoare absolută cînd numărul cuantic secundar k scade. Valoarea sa minimă $k = 1$, corespunde la elipsele cele mai deformate și turtite, cele mai apropiate, în periheliu, de corpul atomic. Cînd k crește, valoarea corecției scade și traiectoriile electronului se apropie tot mai mult de cercuri ($n = k$).

Tranzițiile electronului luminos din care rezultă spectrele elementelor alcaline pot fi reprezentate în diagrame spectrale ca și la hidrogenoizi. În figura VIII—10 este transcrisă, ca exemplu, diagrama spectrală a litiului. Deși ceva mai complicată decît diagrama hidrogenului seriile spectrale sînt ușor de identificat [1].

[1] Pentru diagramele celorlalte elemente alcaline: M. A. Eliașevici, op. cit., p. 268—270.

Incluzînd în expresia energiei potenţiale şi termenul $c_2\frac{Z'e^2}{r^3}$ se regăseşte tot o corecţie Rydberg a cărei valoare diferă însă de cea dată de formula (VIII, 7—9). La o corecţie diferită — corecţia Ritz — se

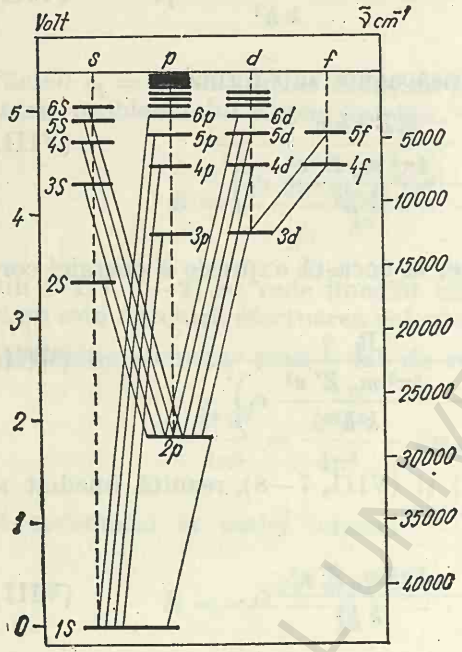


Fig. VIII—10.— Diagramă spectrală a litiului.

ajunge dacă se include termenul $c_3\frac{Z'e^2}{r^4}$. Cum noua corecţie nu aduce o contribuţie principală la tema spectrelor metalelor alcaline, ne putem opri la corecţia Rydberg.

8. MULTIPLICITATEA TERMENILOR SPECTRALI. ROTAŢIA PROPRIE A ELECTRONULUI

Aşa cum s-a menţionat în § VI, 3, termenii spectrali ai metalelor alcaline, în afară de termenii *s*, sînt dubleţi. Pentru explicarea fenomenului, trebuia căutată posibilitatea despicării expresiei (VIII, 7—8) în două componente. De remarcat că în această expresie figurează numerele cuantice n, k. În cîmpuri magnetice urmează să facem apel şi la numărul cuantic magnetic m. Sînt astfel implicate atîtea numere cuantice (trei) cîte grade de libertate revin electronului, considerat punctiform. Pentru despicarea termenilor spectrali mai trebuie luată în considerare o mărime dinamică a sistemului, caracterizată printr-un nou număr cuantic.

Încercarea de a atribui despicarea termenilor spectrali rotaţiei corpului atomic părea plauzibilă. Într-adevăr, rotaţia putînd avea două sensuri, compunerea impulsului corespunzător de rotaţie cu impulsul

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

orbital măsurat prin numărul cuantic k, duce la două valori distincte ale energiei, ceea ce permite despicarea termenilor spectrali. Încercarea a trebuit să fie abandonată deoarece corpul atomic ar urma să posede atunci și un moment magnetic, să fie adică paramagnetic. Corpul atomic al metalelor alcaline avînd aceeași structură electronică ca și gazele rare adiacente, trebuie să aibă aceleași însușiri magnetice. Gazele rare sînt însă diamagnetice. Corpului atomic nu i se poate deci atribui un impuls de rotație.

Rămînea astfel să se caute sediul noului impuls de rotație chiar în electronul luminos. Acest pas a fost făcut de Goudsmit și Uhlenbeck [1]. Electronul nu mai este acum considerat ca punctiform ci ca o mică sferă, cu suprafața uniform încărcată electric, care se rotește în jurul unuia din diametrele sale. *Mișcarea* electronului în jurul axei proprii de rotație a fost denumită în general *spin electronic* sau simplu *spin* [2]. Momentul de spin este firește cuantificat iar pentru numărul cuantic de spin s-a introdus notația s [3]. Pentru determinarea acestui număr vom aplica metoda utilizată la stabilirea numărului de orientări în spațiu ale impulsului orbital, caracterizat prin numărul cuantic k, în raport cu o direcție privilegiată. La cele $(2k + 1)$ orientări existente în acest caz, trebuie deci să corespundă $(2s + 1)$ orientări ale momentului de spin față de direcția impulsului orbital. Această condiție duce la $(2s + 1)$ despicări ale termenilor spectrali.Cum la elementele alcaline termenii spectrali sînt dubleți (cu excepția termenilor s), rezultă succesiv :

$$2s + 1 = 2, \quad s = \frac{1}{2}. \qquad \text{(VIII, 8—1)}$$

În plus, momentul de spin poate fi paralel sau antiparalel cu impulsul orbital, ceea ce corespunde la condiția :

$$s = \pm\frac{1}{2}. \qquad \text{(VIII, 8—2)}$$

Numărul cuantic de spin poate lua astfel două valori : $\pm\frac{1}{2}$.

Momentului impulsului de spin îi revin corespunzător valorile : $\pm\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$.

Impulsul total al electronului este un vector $\boldsymbol{j}$, egal cu suma vectorială a impulsului orbital și de spin, pe care îi vom nota prin $\boldsymbol{k}$ și $\boldsymbol{s}$.

$$\boldsymbol{j} = \boldsymbol{k} + \boldsymbol{s}. \qquad \text{(VIII, 8—3)}$$

La această egalitate vectorială corespund ecuațiile :

$$\left.\begin{aligned} j_1 &= k + s \\ j_2 &= k - s \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(VIII, 8—4)}$$

---

[1]) S. Goudsmit, G. E. Uhlenbeck, *Naturwiss.*, **13**, 953 (1925); *Nature*, **107**, 264 (1926).
[2]) De la cuvîntul englez spin = rotație.
[3]) Această notație nu trebuie confundată cu termenii spectrali s.

fiind numărul cuantic pentru impulsul total, denumit de Sommerfeld *număr cuantic intern.*

Cu ajutorul ecuațiilor (VIII, 8—4) se poate explica despicarea în dubleți a termenilor $p, d \ldots$ Pentru aplicarea ecuațiilor și la termenii s (care sînt singleți) trebuie să le aducem o corecție. În acest scop să observăm că termenii s ar putea rezulta dacă numărul cuantic al impulsului orbital ar putea lua valoarea zero, căci j fiind totdeauna pozitiv ($j > 0$) își păstrează valabilitatea, în acest caz numai prima din ecuațiile (VIII, 8—4). Această condiție este îndeplinită dacă în locul numărului cuantic k se introduce numărul cuantic l:

$$l = k - 1, \qquad \text{(VIII, 8—5)}$$

cînd ecuațiile (VIII, 8—4) iau forma:

$$\left.\begin{aligned} j_1 &= l + \frac{1}{2} \\ j_2 &= l - \frac{1}{2} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(VIII, 8—6)}$$

l, putînd lua valorile: 0, 1, 2,... Cînd $k = 1$, l ia valoarea zero iar numărul cuantic intern se reduce la $(j)_{l=0} = \frac{1}{2}$. Termenii spectrali s sînt astfel singleți.

Rezumînd considerațiile de mai înainte, conchidem că energia electronului luminos poate fi caracterizată prin patru numere cuantice: n, l, m, s. La valori determinate ale numerelor cuatice n, l, m mai sînt posibile încă două valori pentru spinul electronic (sau pentru numărul cuantic intern j) care explică despicarea în dubleți a termenilor p, d, f... *Pentru termenii* s *este* posibilă o valoare unică a numărului cuantic j: 1/2.

Valorile numerelor cuantice l și j care revin termenilor spectrali ai elementelor alcaline sînt date în tabloul care urmează:

Termeni $s : l = 0; \quad j = \frac{1}{2}$

" $p : l = 1; \quad j = \frac{3}{2}, \quad j = \frac{1}{2}$

" $d : l = 2; \quad j = \frac{5}{2}, \quad j = \frac{3}{2}$

" $f : l = 3; \quad j = \frac{7}{2}, \quad j = \frac{5}{2}$

. . . . . .

Prin introducerea celor 4 numere cuantice, modelul electronului luminos poate fi adus în concordanţă cu datele experimentale.

Explicarea structurii radiaţiilor (liniilor) spectrale din seria principală şi seria fină nu ridică dificultăţi : în ambele serii radiaţiile trebuie să se prezinte ca dubleţi, ceea ce rezultă imediat din formulele :

$$\tilde{\nu}\begin{cases} = (1s) - (np_1)\ldots \text{ nr. cuantic intern} = j_1,\ n = 2, 3\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{seria principală} \\ = (1s) - (np_2)\ldots \text{ „ } \quad \text{ „ } \quad \text{ „ } = j_2,\ n = 2, 3\ldots \end{cases}$$

$$\tilde{\nu}\begin{cases} = (2p_1) - (ns)\ldots \text{ „ } \quad \text{ „ } \quad \text{ „ } = j_1,\ n = 3, 4\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \text{seria fină} \\ = (2p_2) - (ns)\ldots \text{ „ } \quad \text{ „ } \quad \text{ „ } = j_2,\ n = 3, 4\ldots \end{cases}$$

În seriile difuză şi fundamentală, liniile spectrale ar trebui să fie cuarteţi. Pentru seria difuză această cerinţă reiese din formulele :

$$\tilde{\nu}\begin{cases} = (2p_1) - (nd_1)\ldots\ j = \dfrac{5}{2} - \dfrac{3}{2} = 1 \\ = (2p_1) - (nd_2)\ldots\ j = \dfrac{3}{2} - \dfrac{3}{2} = 0 \\ = (2p_2) - (nd_1)\ldots\ j = \dfrac{5}{2} - \dfrac{1}{2} = 2 \\ = (2p_2) - (nd_2)\ldots\ j = \dfrac{3}{2} - \dfrac{1}{2} = 1 \end{cases}$$

La formarea diferenţelor Δj s-au utilizat numerele cuantice interne din tabloul precedent.

Experienţa arată că în realitate liniile spectrale din cele două serii nu sînt cuarteţi ci tripleţi. Restrîngerea multiplicităţii liniilor spectrale implică o restrîngere a limitelor între care poate rămîne cuprinsă diferenţa Δj. Într-adevăr, ca şi Δm, diferenţa Δj este supusă regulii de selecţie :

$$\Delta j = \pm 1{,}0. \qquad \text{(VIII, 8—7)}$$

Eliminînd din formulele de sus tranziţia pentru care $\Delta j = 2$, multiplicitatea radiaţiei spectrale se reduce la triplet, în acord cu experienţa.

Introducerea spinului electronic permite de asemenea explicarea multiplicităţii liniilor spectrale la sisteme mai complicate, cu mai mulţi electroni exteriori, cum sînt metalele alcalino-teroase, la care seria fină, spre exemplu, este formată din sexteţi. Vom renunţa la tratarea acestor cazuri care îşi are locul în lucrări de pură spectroscopie.

BCUAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9. MOMENTUL MAGNETIC AL ELECTRONULUI ROTITOR. ANOMALIA MAGNETO-MECANICĂ

La momentul mecanic de spin $p_s = s\dfrac{h}{2\pi}$ al electronului corespunde un moment magnetic de spin m_s. Se poate arăta că rapotul $\dfrac{m_s}{p_s}$ dintre momentul magnetic și momentul mecanic al electronului este dat de relația:

$$\frac{m_s}{p_s} = \frac{3rc}{2e},$$

r fiind raza electronului. Înlocuind raza prin valoarea sa dată de formula (III, 3—2), rezultă:

$$\frac{m_s}{p_s} = \frac{e}{m_0 c}. \qquad \text{(VIII, 9—1)}$$

Înlocuind momentul mecanic p_s prin valoarea sa, se obține momentul magnetic m_s:

$$m_s = \frac{eh}{4\pi m_0 c} = m_B. \qquad \text{(VIII, 9—2)}$$

El este egal cu magnetonul lui Bohr care se dovedește astfel ca unitate naturală de moment magnetic.

Ecuația (VIII, 5—1) ne dă la rîndul său raportul dintre momentul magnetic și momentul mecanic al mișcării electronului pe traiectorie:

$$\frac{m_B^{\text{(traiect)}}}{p_\varphi} = \frac{e}{2m_0 c}. \qquad \text{(VIII, 9—3)}$$

Raportul dintre momentul magnetic și momentul mecanic este deci de două ori mai mare pentru rotația proprie a electronului decît a mișcării sale de revoluție. Fenomenul constituie *anomalia magnetomecanică* a electronului rotitor. În repetate rînduri a fost pus în evidență și prin metode experimentale.

În încheierea acestui paragraf să semnalăm contradicția dintre concepția electronului rotitor și teoria relativității. În acest scop să calculăm viteza liniară maximă a electronului rotitor.

Să asimilăm electronul cu o sferă uniform electrizată de rază r, a cărei sarcină superficială este e și care rotește în jurul axei Z. Să decupăm pe suprafața sferei un inel de deschidere $d\vartheta$ în jurul axei Z: figura VIII — 11. Suprafața inelului fiind $2\pi r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta$, iar densitatea electrică superficială $\dfrac{e}{4\pi r^2}$, cantitatea de electricitate de repartizată pe inel ia valoarea:

$$de = \frac{e}{2} \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Cînd sfera se rotește cu viteza unghiulară ω în jurul axei Z, sarcina de produce curentul elementar dj:

$$dj = \frac{e\omega}{4\pi} \sin \vartheta \, d\vartheta,$$

căruia îi corespunde momentul magnetic elementar dm_s:

$$dm_s = S \frac{dj}{c} = \pi r^2 \sin^2 \vartheta \frac{dj}{c},$$

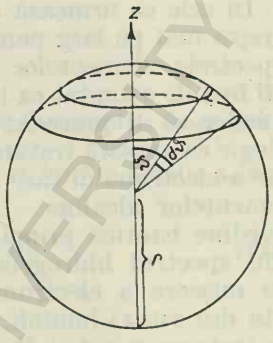


Fig. VIII—11. — Mișcarea electronului.

$\pi r^2 \sin^2 \vartheta$ fiind suprafața subîntinsă de curentul dj. Ținînd seamă de valorile acestuia rezultă:

$$dm_s = \frac{e\omega r^2}{4c} \sin^3 \vartheta \, d\vartheta. \qquad \text{(VIII, 9—4)}$$

Momentul elementar dm_s este orientat paralel cu axa Z. Integrînd în raport cu ϑ între 0 și π se obține momentul magnetic total de spin:

$$m_s = \frac{e\omega r^2}{4c} \int_0^{\pi} \sin^3 \vartheta \, d\vartheta = \frac{1}{3} \frac{e\omega r^2}{c}. \qquad \text{(VIII, 9—5)}$$

Viteza liniară maximă (la ecuator) este:

$$\omega r = \frac{3c}{er} m_s.$$

Ținînd seamă de valoarea momentului m_s din (VIII, 9—2) rezultă:

$$\omega r = \frac{3h}{4\pi m_0 r} = \frac{3h}{4\pi r e} \left(\frac{e}{m_0}\right).$$

Și introducînd valoarea raportului $\frac{e}{m_0}$ din (III, 3—2), se obține:

$$\omega r = \frac{9h c^2}{8\pi e^2}. \qquad \text{(VIII, 9—6)}$$

Din valorile numerice ale constantelor h, e, c se calculează:

$$\omega r = 9 \cdot 10^{12} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 300 \, c.$$

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Viteza liniară de parcurs ar fi de 300 de ori mai mare decît viteza luminii, ceea ce nu este posibil. Electronul rotitor apare astfel ca mijloc formal pentru depășirea dificultăților ridicate de teorie. Este însă greu să i se atribuie o reprezentare fizică reală. Utilizarea sa este totuși avantajoasă și justifică menținerea acestei concepții în cele ce urmează.

10. ROTAȚIA ELECTRONULUI ȘI STRUCTURA FINĂ A NIVELELOR SPECTRALE

În § VIII, 8 s-a exemplificat la metalele alcaline aplicarea rotației proprii a electronului pentru explicarea calitativă a multiplicității liniilor spectrale. În cele ce urmează se prezintă tratarea cantitativă a aceluiași fenomen ceva mai pe larg pentru spectrul hidrogenoizilor și apoi, sumar, pentru spectrele elementelor alcaline.

Ar fi fost de așteptat ca tratarea structurii fine a liniilor din spectrul hidrogenoizilor să fi precedat teoria spectrelor metalelor alcaline. Este însă mai logic ca această tratare să fie abordată în strînsă legătură cu rotația proprie a electronului care se introduce în mod firesc prin teoria spectrelor elementelor alcaline.

În ordine istorică prima încercare de explicare a structurii fine a liniilor din spectrul hidrogenoizilor a fost întreprinsă de Sommerfeld. Viteza de mișcare a electronului pe traiectorii putînd atinge fracțiuni importante din viteza luminii, se justifică introducerea corecției de relativitate în tratarea mișcării. Procedînd pe această bază la efectuarea calculelor (pe care nu este cazul să le redăm) Sommerfeld[1]) a stabilit următoarea expresie a energiei hidrogenoidului :

$$E = -\frac{RchZ^2}{n^2} - \frac{RchZ^4}{n^3}\alpha^2\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right), \qquad \text{(VIII, 10—1)}$$

unde α reprezintă *constanta de structură fină* :

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \sim \frac{1}{137}. \qquad \text{(VIII, 10—2)}$$

Celelalte notații au semnificările cunoscute. Primul termen din expresia (VIII, 10—1) reprezintă energia sistemului în absența corecției de relativitate.

Important este termenul al doilea care conține variația relativistă $\Delta_r E$ a energiei :

$$\Delta_r E = -\frac{RchZ^4}{n^3}\alpha^2\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right). \qquad \text{(VIII, 10—3)}$$

Pentru a obține variația totală de energie, trebuie să mai adăugăm la această din urmă valoare, variația datorată rotației electronului pe care o vom calcula în cele ce urmează.

---

[1]) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", Braunschweig. 1922, p. 552.

BCUIAȘI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Să se observe mai întîi că electronul hidrogenoidului se mișcă într-un cîmp electric $\boldsymbol{E}$. După teoria relativității, se produce, alături de cîmpul electric și un cîmp magnetic $\boldsymbol{H}$:

$$\boldsymbol{H} = -\frac{1}{c}\,[\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{E}], \qquad \text{(VIII, 10—4)}$$

$\boldsymbol{v}$ fiind viteza constantă a mobilului. Simbolul [ ] reprezintă, ca de obicei, produs vectorial. Deoarece electronul nu se mișcă cu viteză uniformă ci parcurge o traiectorie curbă, ecuația precedentă trebuie corectată. După calculele lui Thomas și Frenkel, expresia corectată:

$$\boldsymbol{H} = -\frac{1}{2c}\,[\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{E}], \qquad \text{(VIII, 10—5)}$$

conduce pentru $\boldsymbol{H}$ la jumătate din valoarea de mai sus. Electronul se mișcă deci în cîmpul electric $\boldsymbol{E}$ și în cîmpul magnetic $\boldsymbol{H}$.

De mișcarea electronului în cîmpul magnetic $\boldsymbol{H}$ se leagă o variație $\Delta_s E$ a energiei sistemului dată de relația:

$$\Delta_s E = -m_s H \cos(m_s, H), \qquad \text{(VIII, 10—6)}$$

m_s fiind momentul magnetic al electronului:

$$m_s = \frac{he}{2\pi m_0 c}\,s. \qquad \text{(VIII, 9—2)}$$

Rămîn de evaluat H și $\cos(m_s, H)$. Pentru a calcula cîmpul H scriem expresia cîmpului electric $\boldsymbol{E}$, în notația vectorială:

$$\boldsymbol{E} = -\frac{Ze}{r^3}\,\boldsymbol{r}.$$

De aici urmează:

$$\boldsymbol{H} = \frac{Ze}{2c\,r^3}\,[\boldsymbol{v}\,\boldsymbol{r}] = -\frac{Ze}{2c\,r^3}\,[\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{v}].$$

Cum însă:

$$\boldsymbol{p}_\varphi = m_0\,[\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{v}],$$

rezultă:

$$\boldsymbol{H} = -\frac{Ze}{2\,m_0\,c\,r^3}\,\boldsymbol{p}_\varphi. \qquad \text{(VIII, 10—7)}$$

Ținînd seamă de cuantificarea impulsului azimutal — $p_\varphi = k\dfrac{h}{2\pi}$ — se obține:

$$H = -\frac{Ze\,h}{4\pi m_0 c\,r^3}\,k. \qquad \text{(VIII, 10—8)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Unghiul (m_s, H) este chiar unghiul (s, k), care așa cum se vede din figura VIII—12 poate fi dedus din relația :

$$j^2 = k^2 + s^2 - 2ks\cos(s, k),$$

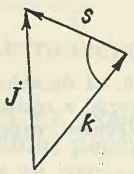


Fig. VIII—12. — Unghiul (s, k).

de unde :

$$\cos(s, k) = -\frac{j^2 - k^2 - s^2}{2ks}. \qquad \text{(VIII, 10—9)}$$

Din ecuațiile (VIII, 9 — 2), (VIII, 10 — 8) și (VIII, 10 — 9) se obține expresia variației de energie $\Delta_s E$:

$$\Delta_s E = \frac{Z e^2 h^2 (j^2 - k^2 - s^2)}{16 \pi^2 m_0^2 c^2} \cdot \frac{1}{r^3}.$$

Introducînd valoarea medie a expresiei $\frac{1}{r^3}$, rezultă finalmente :

$$\Delta_s E = \frac{Z e^2 h^2 (j^2 - k^2 - s^2)}{16 \pi^2 m_0^2 c^2} \left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right). \qquad \text{(VIII, 10—10)}$$

Prin definiție valoarea medie $\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right)$ este dată de relația :

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \frac{1}{T}\int_0^T \frac{dt}{r^3}$$

sau :

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \int_0^T \frac{1}{r}\,\frac{dt}{Tr^2}.$$

Traiectoria electronului fiind o elipsă și φ o variabilă unghiulară, se poate scrie :

$$\frac{1}{2}\int_0^T r^2\,\dot{\varphi}\,dt = \frac{1}{2}\,r^2\,\dot{\varphi}\,T = \pi\,ab,$$

de unde :

$$\frac{dt}{Tr^2} = \frac{d\varphi}{2\pi\,ab}.$$

Deci :

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \frac{1}{2\pi\,ab}\int_0^{2\pi}\frac{1}{r}\,d\varphi = \frac{1}{2\pi\,ab}\int_0^{2\pi}\frac{1+\varepsilon\cos\varphi}{p}\,d\varphi,$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece traiectoria fiind elipsă:

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + \varepsilon \cos \varphi}{p}.$$

Integrînd, se obţine:

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \frac{1}{ab\,p}. \qquad \text{(VIII, 10—11)}$$

Cum în elipsă $ap = b^2$, rezultă:

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \frac{1}{b^3}. \qquad \text{(VIII, 10—12)}$$

Conform ecuaţiilor (VIII, 3—7) şi VIII, 3—9), se poate scrie:

$$\left(\overline{\frac{1}{r^3}}\right) = \left(\frac{4\pi^2 m_0 Z e^2}{h^2 nk}\right)^3. \qquad \text{(VIII, 10—13)}$$

Expresia variaţiei de energie (VIII, 10—10) devine astfel:

$$\Delta_s E = \frac{4\pi^4 m_0 Z^4 e^8}{h^4 c^2 n^3} \cdot \frac{j^2 - k^2 - s^2}{k^3},$$

care după introducerea constantelor R şi α ia forma:

$$\Delta_s E = \frac{\mathrm{R}\,ch\,Z^4}{n^3} \alpha^2 \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3}. \qquad \text{(VIII, 10—14)}$$

Variaţia totală de energie datorată atît corecţiei de relativitate cît şi rotaţiei proprii a electronului rezultă adunînd ecuaţiile (VIII, 10—3) şi (VIII, 10—14):

$$\Delta \mathrm{E} = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{n^3} \alpha^2 \left[\frac{1}{k} - \frac{3}{4n} - \frac{j^2 - k^2 - s^2}{2k^3}\right]. \qquad \text{(VIII, 10—15)}$$

Această expresie a variaţiei de energie nu duce la rezultate corecte. Progrese sensibile nu se obţin nici prin simpla înlocuire a numărului cuantic k prin l. Numai teoria cuantică modernă conduce la o expresie concordantă cu cerinţele experimentale. Anticipînd, vom înlocui pătratele $j^2, k^2, \ldots$ prin produse de forma $j(j+1)$, $l(l+1)$..., în conformitate cu teoria modernă. Ecuaţia (VIII, 10—15) devine atunci:

$$\Delta E = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{n^3} \alpha^2 \left[\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l\left(l + \frac{1}{2}\right)(l+1)}\right]. \qquad \text{(VIII, 10—16)}$$

În această formulă ΔE depinde de trei numere cuantice: n, l, j. Pentru hidrogen ea se simplifică mult: $s = \frac{1}{2}$, $j = l \pm \frac{1}{2}$ (cu excepţia cazului

$l = 0$). Valoarea $l = 0$ o putem neglija, deoarece corespunde la $n = 1$, în timp ce emisia seriei Balmer și a celorlalte serii (ale căror linii prezintă structură fină) are loc pe nivele $n = 2, 3...$ Introducînd în relația precedentă condițiile $j = l \pm \frac{1}{2}$, $s = \frac{1}{2}$, se obține rezultatul simplu:

$$\Delta E = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{n^3}\alpha^2\left[\frac{1}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}\right]. \qquad \text{(VIII, 10—17)}$$

Variația ΔE de energie depinde acum numai de două numere cuantice, n, j. Expresia (VIII, 10—17) este aproape identică cu (VIII, 10—3) de care nu se deosebește decît prin aceea că în locul numărului cuantic secundar k apare $\left(j + \frac{1}{2}\right)$, iar regula de selecție $\Delta k = \pm 1$ se înlocuiește prin regula $\Delta j = \pm 1$ și 0. Se înțelege acum de ce formula relativistă a lui Sommerfeld (VIII, 10—3) s-a putut bucura de succes. Coincidența nu trebuie privită ca întîmplare favorabilă ci, așa cum rezultă din teoria lui Dirac, electronului rotitor din modelul intuitiv îi corespunde teoretic un fenomen relativist. Pentru nivelul Lyman, $n = 1$, $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ și (VIII, 10—17) devine:

$$\Delta E = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{n^3}\alpha^2\left[1 - \frac{3}{4n}\right],$$

are loc deci o deplasare a termenului spectral, fără a interveni, o despicare.

Ca aplicație să considerăm deci nivelul Balmer $n = 2$. La acesta corespunde $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$; $l = 1$, $j = \frac{3}{2}$. Nivelele $l = 0$, $j = \frac{1}{2}$ și $l = 1$, $j = \frac{1}{2}$ coincid căci nu trebuie să depindă de l. Nivelul $n = 2$, este deci despicat într-un dublet pentru care $j = \frac{1}{2}$, $j = \frac{3}{2}$. Diferențele ΔE de energie iau valorile:

$$\Delta E_{2,\,1/2} = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{8}\alpha^2 \cdot \frac{5}{8}; \quad \Delta E_{2,\,3/2} = -\frac{\mathrm{R}chZ^4}{8}\alpha^2 \cdot \frac{1}{8}.$$

De aci rezultă, în număr de unde, despicarea:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\Delta E_{2,\,3/2} - \Delta E_{2,\,1/2}}{ch} = \frac{\mathrm{R}Z^4}{16}\alpha^2 = 0{,}365Z^4\ \mathrm{cm}^{-1}. \qquad \text{(VIII, 10—18)}$$

La hidrogen ($Z = 1$) despicarea nivelului este mică. Pentru $He^+(Z = 2)$ despicarea nivelului corespunzător este de 16 ori mai mare, la $Li^{++}(Z = 3)$ de 81 de ori etc ...

BCU IAȘI / CENTRUL VECHI / LIBRARY

Pentru nivelul Paschen ($n = 3$), numerele cuantice l au valorile 0, 1, 2 la care corespund pentru j valorile 1/2, 1/2, 3/2, 3/2 și 5/2. Independent de l, nivelele cu același j coincid : nivelul Paschen este deci triplet, căruia îi corespund variațiile de energie :

$$\Delta E_{3,\,1/2} = -\frac{RchZ^4}{27}\alpha^2 \cdot \frac{9}{12}; \quad \Delta E_{3,\,3/2} = -\frac{RchZ^4}{27}\alpha^2 \cdot \frac{3}{12};$$

$$\Delta E_{3,\,5/2} = -\frac{RchZ^4}{27}\alpha^2 \cdot \frac{1}{12}.$$

La acestea corespund următoarele diferențe în număr de unde :

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2,\,3/2} = \frac{RZ^4}{27}\alpha^2 \cdot \frac{6}{12} = 0{,}108\,Z^4\ \text{cm}^{-1};$$

$$\Delta\tilde{\nu}_{3/2,\,5/2} = \frac{RZ^4}{27}\alpha^2 \cdot \frac{2}{12} = 0{,}0367\,Z^4\ \text{cm}^{-1}. \qquad \text{(VIII, 10—19)}$$

Diferența $\Delta\tilde{\nu}_{1/2,\,5/2}$ a fost eliminată fiindcă, în acest caz, $\Delta j = 2$, în contradicție cu cerințele regulii de selecție.

Ca exemplu de despicare a liniilor spectrale din spectrul hidrogenului să considerăm emisia liniei H_α, datorată tranziției $3_j \to 2_j$:

$3_{5/2} \to 2_{3/2}$, $\Delta j = +1$ $\quad 3_{5/2} \to 2_{1/2}$ $\Delta j = +2$

$3_{3/2} \to 2_{3/2}$, $\Delta j = 0$ $\quad 3_{3/2} \to 2_{1/2}$ $\Delta j = +1$

$3_{1/2} \to 2_{3/2}$, $\Delta j = -1$ $\quad 3_{1/2} \to 2_{1/2}$ $\Delta j = 0$.

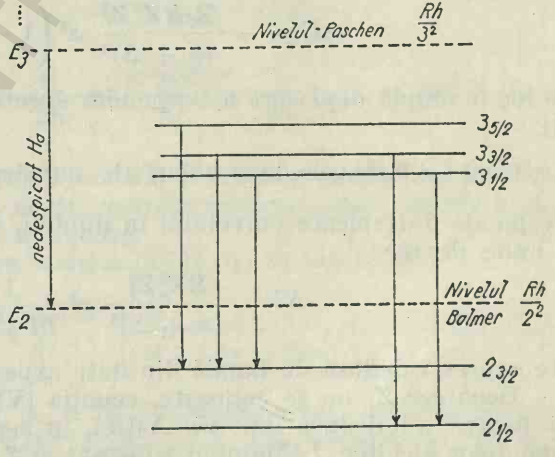


Fig. VIII—13. — Despicarea radiației H_α.

Din cele șase tranziții posibile, a patra, pentru care $\Delta j = +2$ este exclusă. Rămîn deci cinci tranziții : radiația H_α urmează să fie un quintet. În figura VIII—13 sînt redate tranzițiile corespunzătoare. Radiațiile

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care iau naștere pot fi împărțite în două grupe: una cuprinde primele trei tranziții, cealaltă, ultimele două. În măsurătorile spectroscopice, din cauza rapoartelor de intensitate, cele două grupe de linii apar ca dublet așa cum se vede în figură. La hidrogen rezolvarea experimentală nu merge mai departe dar a putut fi pusă în evidență la He^+ unde condițiile sînt mai favorabile.

Pentru studiul despicării termenilor spectrali la elementele alcaline nu este necesară dezvoltarea amănunțită a calculelor. Variația de energie într-un nivel dat poate fi scrisă direct, înlocuind, în termenul $-\frac{Rch Z^4}{n^3}\alpha^2$ din (VIII, 10—16), numărul cuantic principal n prin numărul cuantic efectiv $n^* = n + \Delta$ iar Z^4 prin produsul $Z_e^2 Z_i^2$, Z_e fiind sarcina corpului atomic cînd traiectoria electronului îi este exterioară, iar Z_i fiind sarcina acestuia cînd traiectoria trece prin chiar corpul atomic (traiectoria de imersiune). Se obține astfel:

$$\Delta E = -\frac{Rch Z_e^2 Z_i^2}{(n+\Delta)^3}\alpha^2\left[\frac{1}{l+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} - \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)}\right]. \qquad \text{(VIII, 10—20)}$$

Cum $j = l \pm \frac{1}{2}$, $s = \frac{1}{2}$ rezultă o expresie simplă:

$$\Delta E = -\frac{Rch Z_e^2 Z_i^2}{(n+\Delta)^3}\alpha^2\left(\frac{1}{l+1} - \frac{3}{4n}\right). \qquad \text{(VIII, 10—21)}$$

Pentru nivelul s, $l = 0$ și ecuația (VIII, 10—21) ne dă

$$\Delta E = -\frac{Rch Z_e^2 Z_i^2}{(n+\Delta)^3}\alpha^2\left(1 - \frac{3}{4n}\right).$$

Are loc o simplă deplasare a termenilor spectrali s, fără însă a fi desfăcuți.

Cînd $l \neq 0$, la cele două valori ale numărului cuantic $j\left(j = l \pm \frac{1}{2}\right)$ corespunde o despicare a nivelului în dubleți, a căror diferență în număr de unde devine:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{RZ_e^2 Z_i^2}{(n+\Delta)^3}\alpha^2 \frac{1}{l(l+1)}. \qquad \text{(VIII, 10—22)}$$

Este expresia dedusă de Landé din date experimentale, în 1924.

Deoarece Z_i nu se cunoaște, ecuația (VIII, 10—22) poate fi folosită pentru a-l deduce din $\Delta\tilde{\nu}$. Astfel, în seria principală din spectrul elementelor alcaline, l rămînînd constant și $Z_e = 1$, putem scrie:

$$\Delta\tilde{\nu} = \text{const.}\frac{Z_i^2}{n^{*3}} = \text{const.}\frac{(Z-\delta)^2}{n^{*3}}. \qquad \text{(VIII, 10—23)}$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ

La metalele alcaline mai grele (începînd cu sodiul), n^* nu variază sensibil iar δ poate fi neglijat faţă de Z : numărul de unde $\Delta\tilde{\nu}$ devine astfel proporţional cu pătratul numărului de ordine (şi cu ponderea atomică) al elementului. Este o regulă pe care Kayser şi Runge au descoperit-o deja spre sfîrşitul secolului trecut.

În seria alcalinoidelor Mg^{+}, Al^{++}, Si^{+++}, P^{++++}, S^{+++++}, Z_e creşte de la 2 la 6. Cum n^* nu variază sensibil, neglijînd corecţia δ faţă de Z, despicarea în dubleţi $\Delta\tilde{\nu}$, după ecuaţia (VIII, 10—23) urmează să fie proporţională respectiv cu pătratul numerelor de la 2 la 6. Această cerinţă este bine verificată de experienţă.

11. PRINCIPIUL CORESPONDENŢEI

Aşa cum rezultă din paragrafele VIII, 1 — VIII, 10, teoria lui Bohr — Sommerfeld se referă numai la numărul de unde al radiaţiilor emise prin tranziţiile electronului din hidrogenoizi şi electronului luminos din elementele alcalinoide. Teoria nu furnizează nici o indicaţie despre alte importante caracteristici ale radiaţiilor emise : intensitate, polarizare, fază. Despre toate acestea, teoria clasică a emisiunii conduce însă la expresii bine fundamentate.

Pentru tratarea cuantică a complexului de probleme ridicate de intensitatea, polarizarea, ... radiaţiilor, Bohr a elaborat o metodă originală, pe care o vom schiţa considerînd ca exemplu atomul de hidrogen.

În § VIII, 1 s-a putut vedea că Bohr a disociat complet frecvenţa cuantică $\nu_{cuant.}$, dată de ecuaţia (VIII, 1—7), de frecvenţa mecanică (clasică) $\nu_{clas.}$, care rezultă imediat din ecuaţia (VIII, 1—3). Putem astfel scrie consecutiv :

$$\nu_{cuant} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \qquad \text{(VIII, 1—7)}$$

$$\nu_{clas} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \cdot \frac{1}{n^3}. \qquad \text{(VIII, 11—1)}$$

Cu toată diferenţa dintre aceste formule şi dintre semnificarea celor două frecvenţe, se poate arăta că pentru numere cuantice mari ambele formule conduc la frecvenţe foarte apropiate.

În acest scop să scriem ecuaţia (VIII, 1—7) sub forma :

$$\nu_{cuant} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3}\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+\Delta n)^2}\right], \qquad \text{(VIII, 11—2)}$$

unde Δn este mic ($\Delta n = 1, 2, 3$) în comparaţie cu n, considerat foarte mare. Efectuînd calculele în (VIII, 11—2) şi ţinînd seamă de rapoartele de mărime dintre n şi Δn se obţine relaţia :

$$\nu_{cuant} = \frac{4\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3} \cdot \frac{\Delta n}{n^3}. \qquad \text{(VIII, 11—3)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparînd (VIII, 11—1) şi (VIII, 11—3) rezultă:

$$\nu_{cuant} = \Delta n \cdot \nu_{clas}, \qquad \text{(VIII, 11—4)}$$

Deci, pentru numere cuantice mari, frecvenţele emise ν_{cuant} concordă cu frecvenţele mecanice ν_{clas} date de concepţia clasică; la tranziţia electronului $\Delta n = 1$, corespunde chiar frecvenţa de revoluţie a electronului pe traiectorie; la tranziţiile electronice $\Delta n = 2, 3, \ldots$ corespund armonice superioare.

TABLOUL VIII—2

Relaţia dintre frecvenţele cuantice şi clasice

Numărul cuantic iniţial $n + \Delta n$	Numărul cuantic final n	ν_{clas} iniţial s^{-1}	ν_{cuant} s^{-1}	ν_{clas} s^{-1}
2	1	$0{,}82.10^{15}$	$2{,}47.10^{15}$	$6{,}58.10^{15}$
10	9	$6{,}58.10^{12}$	$7{,}72.10^{12}$	$9{,}02.10^{12}$
30	29	$2{,}44.10^{11}$	$2{,}56.10^{11}$	$2{,}70.10^{11}$
1 000	999	$6{,}58.10^{6}$	$6{,}59.10^{6}$	$6{,}60.10^{6}$

Tabloul[1] VIII—2 ilustrează relaţia dintre frecvenţa cuantică ν_{cuant} şi frecvenţa clasică ν_{clas} pentru diferite valori ale numărului cuantic n. Frecvenţa clasică este calculată atît pentru numărul cuantic iniţial (ν_{clas} iniţial) cît şi pentru numărul cuantic final (ν_{clas} final). În urma consideraţiilor precedente se poate deci spune că, pentru numere cuantice mari există *corespondenţă* între ecuaţiile (VIII, 11—1) şi (VIII, 11—2). Concluzia aceasta poate fi extinsă şi la mişcări cvasiperiodice, ceea ce îi conferă un cîmp larg de aplicaţii.

Principiul corespondenţei constă în generalizarea acestui rezultat prin postularea existenţei unor relaţii de *corespondenţă* şi între alte mărimi pentru care nu se cunoaşte formularea cuantică. Teoria clasică indică atunci direcţia în care trebuie căutată această formulare.

Dacă, spre exemplu, vrem să cunoaştem intensitatea şi polarizarea unei radiaţii produsă prin anumite tranziţii cuantice, se determină mai întîi traiectoria electronului respectiv, care poate fi o mişcare periodică sau cvasiperiodică. După metode clasice se determină frecvenţele parţiale de mişcare care apar în formulele obţinute, cu amplitudini şi faze determinate. Se identifică acum frecvenţa parţială care corespunde tranziţiei cuantice considerate; pătratul amplitudinii sale este, în concepţia clasică, măsura intensităţii radiaţiei. Bohr afirmă că pătratul acestei amplitudini *corespunde* şi intensităţii frecvenţei cuantice considerate; pentru numere cuantice mari, pătratul amplitudinii este chiar identic cu intensitatea frecvenţei cuantice.

Bohr extrapolează această identificare, valabilă pentru numere cuantice mari, şi pentru numere cuantice mici. Pe lîngă caracterul aproximativ al rezultatelor obţinute prin această extrapolare, ele sînt afectate

[1]) H. S. Taylor, S. Glasstone, op. cit., I, p. 240.

și de echivoc. Într-adevăr, considerațiile clasice se raportă la o singură traiectorie definită printr-un singur număr cuantic, pe cînd tranzițiile cuantice au loc între două traiectorii caracterizate prin două astfel de numere. Principiul corespondenței nu precizează care din aceste traiectorii trebuie pusă la baza calculului clasic al intensității radiației spectrale. Tabloul VIII—2 arată că pentru numere cuantice mici, diferențele dintre frecvențele clasice calculate pentru cele două numere cuantice care caracterizează traiectoriile între care are loc tranziția electronilor sînt considerabile. Situația nu poate fi diferită nici pentru alte mărimi care caracterizează radiațiile spectrale (intensitate, polarizare).

Cu toate aceste deficiențe, principiul corespondenței a fost aplicat de Bohr, cu real succes. Dintre aplicațiile sale importante menționăm determinarea regulii de selecție privind numărul cuantic secundar k.

Problema se reduce la determinarea frecvențelor clasice pentru care intensitatea radiației este nulă. După principiul corespondenței, acestora le corespund frecvențe cuantice pentru care tranzițiile electronului nu sînt permise. Prin calcule, peste care trecem, s-a stabilit că numai acele tranziții sînt însoțite de emisii radiative pentru care variația Δk ia valorile ± 1. Radiațiile cărora le-ar reveni alte variații ale numărului cuantic k au o intensitate nulă, adică nu se realizează.

Capitolul IX

MODELUL VECTORIAL. CUPLAJE

Modelul vectorial permite descrierea unitară a multiplicității termenilor spectrali și a fenomenului Zeeman anormal.

1. SISTEME CU UN SINGUR ELECTRON OPTIC

Să considerăm mai întîi sisteme cu un singur electron (H, He^+, Li^{++} ...) sau cu un singur electron luminos (Li, Na, ... Mg^+, ... Al^{++} ...). Din § VIII, 3 și § VIII, 7 rezultă că momentul unghiular total al electronului se compune din momentul său de mișcare pe traiectorie — momentul unghiular orbital p_φ — și momentul de rotație proprie — momentul unghiular de spin p_s. După teoria cuantică clasică:

$$p_\varphi = l\frac{h}{2\pi},\ l = 0, 1, 2 \ldots;\quad p_s = s\frac{h}{2},\ s = \pm\frac{1}{2};\quad p_j = j\frac{h}{2\pi},\ j = l + s,$$

unde j este numărul cuantic intern, iar p_j momentul unghiular total. Toate aceste momente sînt vectori; îi vom reprezenta prin notațiile vectoriale curente $\boldsymbol{l}$, $\boldsymbol{s}$, $\boldsymbol{j}$ $\left(\text{în unități } \frac{h}{2\pi}\right)$. Momentul orbital total devine deci: $\boldsymbol{j} = \boldsymbol{l} \pm \boldsymbol{s}$. În figura IX—1 este redată interacția dintre vectorii $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$, după teoria clasică (a).

Anticipînd, accentuăm că după mecanica cuantică modernă, momentelor unghiulare ale electronului le revin expresiile:

$$p_\varphi = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi},\ l = 0, 1, 2 \ldots;$$

$$p_s = \sqrt{s(s+1)}\,\frac{h}{2\pi};\quad p_j = \sqrt{j(j+1)}\,\frac{h}{2\pi}, \qquad \text{(IX, 1—1)}$$

$$j(j+1) = l(l+1) + s(s+1) + 2\sqrt{l(l+1)\,s(s+1)}\cos\vartheta,$$

ϑ fiind unghiul format de vectorii $\boldsymbol{p}_\varphi$ și $\boldsymbol{p}_s$.

Momentele unghiulare se compun acum după schemele din figura IX—1b. Față de compunerea vectorilor din mecanica clasică, momen-

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tul unghiular total este cuantificat și diferența dintre valorile sale este egală cu unitatea, adică momentele p_φ și p_s nu pot forma între ele

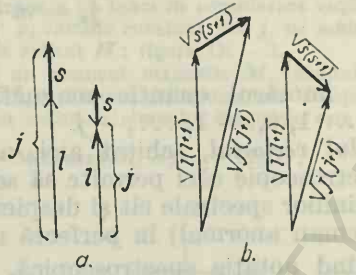


Fig. IX— 1.— Compunerea vectorilor.

orice unghi ci numai unghiuri de valori determinate. În tabloul IX—1 sînt date momentele p_φ, p_j și unghiul ϑ pentru primele trei valori ale numărului cuantic orbital l. În calcule au fost utilizate formulele

TABLOUL IX—1

l	p_φ	$j = l \pm \frac{1}{2}$	p_j	ϑ
0	0	1/2	$1/2\sqrt{3}$	—
1	$\sqrt{2}$	1/2	$1/2\sqrt{3}$	144°44′
		3/2	$1/2\sqrt{15}$	65°54′
2	$\sqrt{6}$	3/2	$1/2\sqrt{15}$	135°
		5/2	$1/2\sqrt{35}$	61°50′
3	$\sqrt{12}$	5/2	$1/2\sqrt{35}$	131°49
		7/2	$1/2\sqrt{63}$	60°

(IX, 1—1). Compunerea — cuplarea — vectorilor $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ pentru a forma vectorul $\boldsymbol{j}$ corespunde la precesia celor două componente în jurul rezultantei $\boldsymbol{j}$, așa cum rezultă din figura IX — 2.

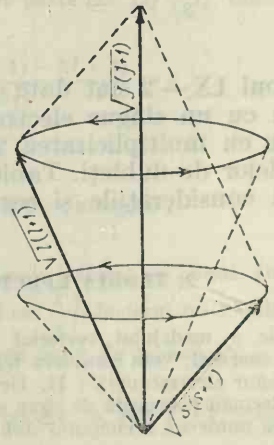


Fig. IX—2. — Precesia în jurul rezultantei $\boldsymbol{j}$.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd un cîmp magnetic, proiecţia j_z a vectorului j pe direcţia cîmpului este :

$$j_z = m\frac{h}{2\pi}, \qquad \text{(IX, 1 — 2)}$$

unde m — numărul cuantic magnetic — poate lua $2j + 1$ valori : $j, j-1, \ldots\ldots 1, 0, -1, \ldots, -j$.

Modelul vectorial, schiţat aici, are importanţă practică deosebită pentru spectroscopie căci permite să se descrie atît structura fină a termenilor şi liniilor spectrale cît şi despicarea radiaţiilor în cîmpul magnetic (efectul Zeeman anormal) în perfectă concordanţă cu experienţa.

Utilizînd notaţia spectroscopică, am însemnat în paragrafele precedente, numărul cuantic al momentului orbital al electronului luminos (de la hidrogenoizi şi alcalinoizi) prin literele s, p, d, f. Numărul cuantic intern j se consemnează sub formă de indice, jos în dreapta iar numărul cuantic principal, în stînga. Spre exemplu $3s_{1/2}$ reprezintă starea electronului pentru care $n = 3$, $l = 0$, $j = 1/2$.

Pentru atomii cu mai mulţi electroni optici, stările atomului diferă de stările electronilor. După cum vom arăta mai jos, stările acestor atomi se reprezintă prin literele mari S, P, D, F. La elementele cu un singur electron optic, stările atomului coincid cu stările electronului optic. Totuşi se obişnuieşte ca şi în acest caz să se utilizeze literele mari S, P, D, F în locul literelor mici corespunzătoare. Atunci cu o cifră mică în stînga simbolului termenului se indică multiplicitatea acestuia.

TABLOUL IX — 2

j/l	1/2	3/2	5/2	7/2
0	$^2S_{1/2}$			
1	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$		
2		$^2D_{3/2}$	$^2D_{5/2}$	
3			$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$

În tabloul IX — 2 sînt date simbolurile diferiţilor termeni spectrali ai unui atom cu un singur electron optic. Deşi termenii S sînt simpli, s-au prevăzut cu multiplicitatea 2 pentru a marca apartenenţa lor la sistemul nivelelor de dubleţi. Tabloul IX—2 redă într-o formă sintetică şi sistematică consideraţiile şi rezultatele din § VIII, 8 şi § VIII, 10.

2. TEORIA EFECTULUI ZEEMAN ANORMAL

Ca aplicaţie a modelului vectorial schiţat mai înainte vom prezenta sumar teoria efectului Zeeman anormal. Vom considera mai întîi acţiunea unui cîmp magnetic *slab* asupra atomilor cu un singur electron optic : H, He^+, Li^{++}, Mg^{++} etc. Cîmpul este denumit *slab* dacă despicarea Zeeman provocată de cîmp este mică comparativ cu despicarea naturală din multiplet. Valoarea numerică a cîmpului slab poate varia între limite largi. La hidrogen, spre

exemplu, din cauza îngustimii multipleților, un cîmp de 8 000 oerstezi este intens, pe cînd pentru litiu cîmpul devine intens abia cînd trece peste 50 000 oerstezi.

Într-un cîmp magnetic slab, interacția dintre vectorii $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ este mai puternică decît interacția acestora cu cîmpul. De aceea trebuie să luăm în considerare cuplarea lor pentru a forma vectorul $\boldsymbol{j}$. În cîmp magnetic, p_j rămîne constant dar $\boldsymbol{j}$, își schimbă orientarea printr-o precesie în jurul cîmpului magnetic aplicat $\boldsymbol{H}$: figura IX — 3.

Electronul optic posedă în general un moment magnetic $\boldsymbol{M}$, rezultat din însumarea vectorială a momentului magnetic orbital $\boldsymbol{M}_{orb}$ și momentului magnetic de spin $\boldsymbol{M}_s$. Variația de energie ΔE a sistemului, provenită din acțiunea cîmpului magnetic este dată de relația

$$\Delta E = -(\boldsymbol{M}\,\boldsymbol{H}) = -M\,H\cos(M, H) = -M_H H,$$

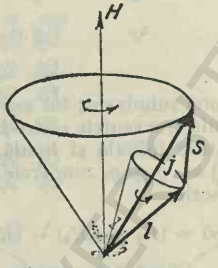


Fig. IX—3. — Precesia în jurul cîmpului $\boldsymbol{H}$.

M_H fiind proiecția momentului magnetic $\boldsymbol{M}$ pe cîmpul $\boldsymbol{H}$. Din cauza precesiei vectorilor $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ în jurul vectorului $\boldsymbol{j}$, M_H este variabil și trebuie luată o valoare medie $\overline{M}_H$. Expresia variației de energie ΔE devine:

$$\Delta E = -\overline{M}_H H. \qquad \text{(IX, 2—1)}$$

Efectuînd calculele, peste care trecem[1] se găsește pentru $[\overline{M}_H]$ valoarea:

$$\overline{M}_H = \frac{eh}{4\pi m_0 c}\, m\left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right], \qquad \text{(IX, 2—2)}$$

iar pentru ΔE, expresia:

$$\Delta E = -\frac{eh\,H}{4\pi m_0 c}\, m\left[1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right], \qquad \text{(IX, 2—3)}$$

în care m este numărul cuantic magnetic, care poate lua $(2j+1)$ valori: $j, j-1, \cdots 1, 0, -1, \cdots (j-1), -j$. Punînd:

$$1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} = g,$$

expresia (VIII, 13—3) devine:

$$\Delta E = -\frac{eh}{4\pi m_0 c}\, mg\,H = m\,m_B\,gH, \qquad \text{(IX, 2—4)}$$

unde m_B este magnetonul lui Bohr, g este denumit factorul lui Landé. Depinzînd numai de numerele cuantice j și l (s este totdeauna egal cu $\frac{1}{2}$), factorul lui Landé se poate calcula pentru toate stările atomilor cu un singur electron optic. În tabloul IX — 3 sînt redate valo-

[1] Pentru efectuarea calculelor: Cl. Schaefer, op. cit., p. 167. E. V. Spolski, op. cit. II, p. 186. M. A. Eliașevici, op. cit., p. 467.

rile factorului g. Ținînd seamă de valorile posibile ale numărului cuantic magnetic, fiecare nivel al energiei se despică în $(2j + 1)$ subnivele apropiate. Spre exemplu, nivelul

TABLOUL IX – 3

Termenii	j	1/2	3/2	5/2	7/2
^2S	0	2			
^2P	1	2/3	4/3		
^2D	2		4/5	6/5	
^2F	3			6/7	8/7

$^2S_{1/2}$ se desface în două subnivele; tot așa $^2P_{3/2}$, în patru subnivele etc.

Pentru a calcula frecvențele emise în cîmpul magnetic să însemnăm prin E_1 și E_2 energiile sistemului în stare inițială și finală, prin ΔE_1 și ΔE_2 surplusurile de energie datorate cîmpului și prin m_1 și m_2, g_1 și g_2 numerele cuantice magnetice și factorii lui Landé corespunzători. Vom putea scrie:

$$h(\nu + \Delta\nu) = (E_2 + \Delta E_2) - (E_1 + \Delta E_1) = (E_2 - E_1) + (\Delta E_2 - \Delta E_1).$$

Cum $E_2 - E_1 = h\nu$, ν fiind frecvența în absența cîmpului, rezultă:

$$h\Delta\nu = \Delta E_2 - \Delta E_1 = (m_1 g_1 - m_2 g_2)\, m_B H = (m_1 g_1 - m_2 g_2)\, \frac{eh}{4\pi m_0 c} H.$$

Trecînd la expresia numărului de unde, se obține:

$$\Delta\tilde{\nu} = (m_1 g_1 - m_2 g_2)\, \frac{e}{4\pi m_0 c^2} H \ \text{cm}^{-1}. \qquad \text{(IX, 2–5)}$$

Rezultatul se simplifică mult dacă se ia ca unitate așa-numita deplasare Lorentz: $\frac{e}{4\pi m_0 c^2} H$ cm^{-1}. Atunci rezultă:

$$\Delta\tilde{\nu} = m_1 g_1 - m_2 g_2. \qquad \text{(IX, 2–6}$$

Pentru exemplificare să determinăm despicarea radiațiilor D_1 și D_2 care formează raza galbenă a sodiului. Ele sînt produse prin următoarele tranziții ale electronului luminos:

D_1: $(2p_1) - (1s)$ sau $^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$ ($\lambda = 5\,895{,}930$ Å)

D_2: $(2p_2) - (1s)$ sau $^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$ ($\lambda = 5\,889{,}963$ Å).

Pentru a obține despicările căutate urmează să se calculeze produsele mg din (IX, 2–6) pentru tranzițiile considerate. Valorile factorilor lui Landé vor fi luate din tabloul IX–3. Datele necesare pentru calcule sînt grupate în tabloul IX–4.

TABLOUL IX–4

$^2S_{1/2}$	$^2P_{1/3}$	$^2P_{3/2}$
$l = 0, j = \frac{1}{2}$; $g = 2$	$l = 1, j = \frac{1}{2}$; $g = \frac{2}{3}$	$l = 1$, $j = \frac{3}{2}$; $g = \frac{4}{3}$
$m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$
$mg = 1, -1$	$mg = \frac{1}{3}, -\frac{1}{3}$	$mg = \frac{6}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{6}{3}$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum pentru D_1, $^2P_{1/3} - {}^2S_{1/2}$, rezultă:

în starea inițială: $mg_1 = +1/3, -\frac{1}{3}$,

„ „ finală: $mg_2 = +1, -1$.

În ordine descrescătoare se obțin următoarele patru frecvențe, exprimate în unități Lorentz;

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{4}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{4}{3} \quad \text{sau} \quad \frac{4, 2, -2, -4}{3}.$$

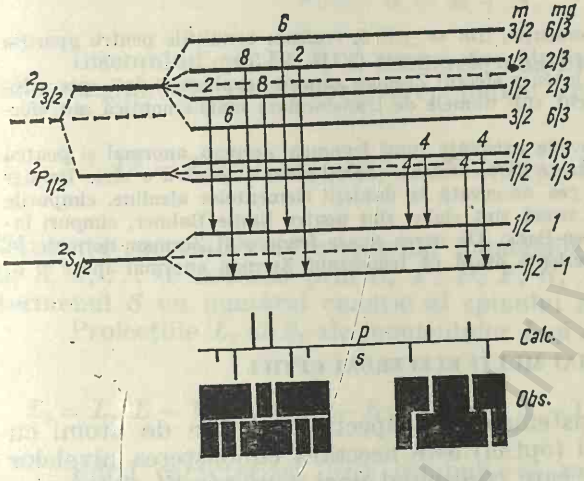


Fig. IX—4. — Despicarea dubleților D.

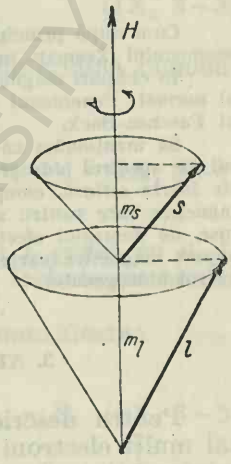


Fig. IX—5. — Precesia în cîmp H puternic.

Procedînd la fel pentru D_2, $^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$, se poate scrie:

în starea inițială: $mg_1 = \frac{6}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{2}{3}, -\frac{6}{3}$,

„ finală: $mg_2 = +1, -1$.

De aici despicarea în șase frecvențe:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{5}{3}, \frac{3}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{3}{3}, -\frac{5}{3} \quad \text{sau} \quad \frac{5, 3, 1, -1, -3, -5}{3}.$$

În acest din urmă caz s-au reținut numai diferențele pentru tranzițiile care satisfac regula de selecție $\Delta m = \pm 1,0$.

Cele două radiații D_1 și D_2 sînt deci despicate în zece componente. În figura IX—4 sînt reproduse nivelele și tranzițiile electronului luminos precum și o comparație între liniile observate și calculate. Concordanța dintre datele experimentale și valorile calculate este foarte bună.

Să considerăm acum și cazul cînd radiația spectrală se găsește într-un cîmp magnetic puternic. Interacția dintre vectorii $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ este acum mai slabă decît interacția fiecăruia dintre ei și cîmpul magnetic. Vectorii $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ nu mai execută precesie în jurul vectorului $\boldsymbol{j}$, ci fiecare intră în precesie independentă în jurul direcției cîmpului, așa cum se vede în figura IX—5. Unghiurile pe care le fac cei doi vectori $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{s}$ cu direcția cîmpului trebuie

să fie compatibile cu cuantificarea proiecțiilor m_l și m_s pe direcția cîmpului magnetic. Variației de energie ΔE îi revine acum expresia :

$$\Delta E = -\frac{eh\,H}{4\pi\, m_0\, c}\,(m_l + 2m_s)\,. \qquad \text{(IX, 2—7)}$$

Factorul 2 din paranteză provine din anomalia magnetomecanică.
Trecînd la numărul de unde, rezultă :

$$\Delta\tilde{\nu} = -\frac{eH}{4\pi\, m_0\, c^2}\,(m_l + 2m_s) = -\frac{eH}{4\pi\, m_0\, c^2}\,m'. \qquad \text{(IX, 2—8)}$$

Cum după principiul corespondenței, $\Delta m' = \pm 1,\ 0$, regăsim condițiile pentru apariția fenomenului Zeeman normal, exprimată prin ecuația (VIII, 5—5).

În cîmpuri magnetice foarte intense efectul Zeeman anormal evoluează deci spre efectul normal. Fenomenul este cunoscut sub numele de transformare magnetooptică sau efectul Paschen-Back.

Să menționăm că teoria prevede existența unui fenomen Zeeman anormal și pentru linii din spectrul hidrogenului. Deoarece despicarea în dubleți chiar și pentru o serie Balmer este foarte strînsă, comparativ cu cea observată la dubleții elementelor alcaline, cîmpurile magnetice care pentru aceștia din urmă sînt slabe, sînt pentru liniile Balmer, cîmpuri intense, de domeniul efectului Paschen-Back. De aceea apare fenomenul Zeeman normal. În cîmpuri magnetice foarte slabe experiența arată că fenomenul Zeeman anormal apare și în spectrul hidrogenului.

3. ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI OPTICI

Pentru descrierea și sistematizarea spectrelor emise de atomi cu mai mulți electroni exteriori (optici) este necesară cunoașterea nivelelor de energie — a termenilor — care corespund unei configurații electronice determinate. Dacă nu ar exista interacțiile dintre electroni, dintre momentul orbital și momentul de spin al fiecărui electron, unei configurații electronice i-ar corespunde un singur nivel de energie. Din cauza interacției dintre electroni și dintre momentul orbital și de spin, unei configurații electronice îi pot corespunde mai multe nivele.

Determinarea numerelor cuantice care caracterizează nivelele depinde de intensitatea interacțiilor menționate. Extinzînd modelul vectorial la atomi cu mai mulți electroni, momentele urmează să fie compuse într-o ordine anumită, condiționată de intensitățile relative ale diverselor interacții. După ordinea aleasă se pot deosebi mai multe feluri — *scheme — de cuplaj*. Două scheme însă prezintă o importanță deosebită : *cuplajul normal* sau cuplajul Russel-Saunders [1] (L, S) *și cuplajul* (j, j). Pentru caracterizarea spectrelor complexe, cuplajul normal se întîlnește de cele mai multe ori. El are loc cînd interacția electrostatică dintre electroni este mare în comparație cu interacția spin — orbită adică cu interacția magnetică dintre momentul orbital și de spin. În acest caz, se compun momentele orbitale $\boldsymbol{l}_i$ ale electronilor (optici), cînd rezultă momentul orbital total $\boldsymbol{L}$ al atomului :

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2 + \ldots + \boldsymbol{l}_k = \sum_{i=1}^{k} \boldsymbol{l}_i\,. \qquad \text{(IX, 3—1)}$$

[1] H. Russel, E. Saunders, *Astrophys. J.*, **61**, 98 (1925).

La fel, se compun momentele de spin s_i ale electronilor, dînd momentul total de spin S al atomului:

$$S = s_1 + s_2 + \ldots + s_k = \sum_{i=1}^{k} s_i. \qquad \text{(IX, 3—2)}$$

Finalmente, se compun vectorii L și S, obținîndu-se momentul total J al atomului:

$$J = L + S. \qquad \text{(IX, 3—3)}$$

Însemnînd cu L, S, J numerele cuantice care determină momentele unghiulare corespunzătoare, putem scrie:

$$L^2 = L(L+1); \quad S^2 = S(S+1); \quad J^2 = J(J+1). \qquad \text{(IX, 3—4)}$$

Termenii spectrali care corespund numerelor cuantice L egale cu 0, 1, 2, 3, 4, ... se notează prin S, P, D, F, G, ... Nu trebuie confundat termenul S cu numărul cuantic al spinului atomic S.

Proiecțiile L_z și S_z ale momentelor L și S sînt cuantificate:

$$L_z = L,\ L-1, \ldots 0 \ldots -L; \quad S_z = S,\ S-1, \ldots 0 \ldots -S. \qquad \text{(IX, 3—5)}$$

Fiind caracterizat prin compunerea momentelor L și S cuplajul normal se notează simbolic (L, S).

Cînd interacția magnetică spin-orbită este mare față de interacția electrostatică dintre electroni se produce *cuplaj* (j, j). În acest caz, pentru fiecare electron se formează mai întîi momentul total j_i, compunînd momentele l_i și s_i; apoi se compun momentele totale ale electronilor optici și se obține momentul total J al atomului:

$$j_i = l_i + s_i; \quad J = j_1 + j_2 + \ldots + j_k = \sum_{i=1}^{k} j_i. \qquad \text{(IX, 3—6)}$$

Însemnînd prin j_i, numărul cuantic al momentului total al electronului i, putem scrie:

$$j_i^2 = j_i(j_i+1). \qquad \text{(IX, 3—7)}$$

Proiecțiile j_{iz} ale momentului j_i sînt cuantificate:

$$j_{iz} = j_i,\ j_i - 1, \ldots 0, \ldots -j. \qquad \text{(IX, 3—8)}$$

La atomii cu mulți electroni exteriori, se pot produce și scheme de cuplaj intermediare între (LS) și (j, j) mai complicate, de care nu ne vom ocupa.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

Ca aplicație a rezultatelor precedente să considerăm cîteva cazuri concrete, începînd cu sistemele cu doi electroni. În acest caz schema cuplajului normal ne dă:

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{l}_1 + \boldsymbol{l}_2, \; \boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2; \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}, \qquad \text{(IX, 3—9)}$$

$\boldsymbol{l}_1$ și $\boldsymbol{s}_1$ fiind momentul orbital și de spin al primului electron iar $\boldsymbol{l}_2$ și $\boldsymbol{s}_2$ al electronului al doilea.

Numărul cuantic de spin $s_1 = s_2 = 1/2$ iar $S = 0, 1$ după cum cele două momente de spin sînt antiparalele sau paralele. Numărul orientărilor posibile ale vectorului $\boldsymbol{S}$ față de un alt vector sau față de un cîmp exterior este $(2\ S + 1)$. Acest număr $r = 2S + 1$ se numește *multiplicitate*. Cînd $S = 0$, nivelul corespunzător se compune din singleți; cînd $S = 1$, nivelele sînt tripleți. Multiplicitatea se indică printr-un indice așezat sus în stînga termenului: ^1S(singlet), ^3P (triplet) ...

La compunerea momentelor orbitale, numărul cuantic orbital ia următoarele valori:

$$L = l_1 + l_2, \; l + l_2 - 1 + \ldots, \; l_1 - l_2, \qquad \text{(IX, 3—10)}$$

adică $(2l_2 + 1)$ valori cînd $l_1 > l_2$ și $(2l_1 + 1)$ valori cînd $l_1 \leqslant l_2$.

Pentru $S = 0$, $J = L$ și termenii [1] (simpleți) se reduc fiecare la cîte un nivel.

Cînd $S = 1$, J ia valorile:

$$L + 1, \; L, \; L - 1 \qquad \text{(IX, 3—11)}$$

și fiecare termen (triplet) este format din trei nivele.

4. SPECTRUL HELIULUI. PRINCIPIUL LUI PAULI

Atomul de heliu avînd doi electroni, se deosebesc două grupe de termeni: simpleți (pentru $S = 0$) — ^1S, ^1D, ^1F, ... și tripleți (pentru $S = 1$) — ^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ... Tranziții au loc numai între termenii din aceeași grupă: numai termeni din aceeași grupă se combină între ei — singleți cu singleți, tripleți cu tripleți — (interdicția de intercombinare). Rezultă astfel un spectru de singleți și unul de tripleți. Cele două spectre diferind foarte mult între ele, s-a crezut inițial că heliul este format din amestecul de două gaze: *paraheliu* (sau parheliu) și *ortoheliu*; spectrul de singleți a fost atribuit paraheliului iar cel de tripleți, ortoheliului.

Existența a două spectre distincte, asemănătoare spectrelor heliului, se întîlnesc la toate elementele cu doi electroni optici: la metalele alcalinopămîntoase și semenele lor Al^+, C^{++} etc. Totuși, în spectroscopia heliului s-au păstrat denumirile de paraheliu și ortoheliu, deși nu corespund la o realitate fizică.

---

[1] Prin termen trebuie înțeleasă totalitatea nivelelor care au aceleași valori pentru numerele cuantice L și S.

Spectrul de paraheliu este format din seriile normale cunoscute :

$(1^1S) - (m^1P_1)$, $m = 2, 3 \ldots$ seria principală,

$(2^1P_1) - (m^1S_1)$, $m = 3, 4 \ldots$ „ luminoasă (sharp),

$(2^1P_1) - (m^1D_2)$, $m = 3, 4 \ldots$ „ difuză,

$(3^1D_2) - (m^1F_3)$, $m = 4, 5 \ldots$ „ fundamentală.

Seria principală se situează în ultravioletul îndepărtat (500 — 600 Å). Celelalte serii se plasează în ultravioletul apropiat, în vizibil și în infraroșu.

În spectrul de ortoheliu se deosebesc de asemenea seriile normale :

$(2^3S_i) - (m^3P_i)$, $m = 2, 3, \ldots$; $i = 1, 2, 3$; seria principală

$(2^3P_i) - (m^3S_i)$, $m = 3, 4, \ldots$; $i = 1, 2, 3$; seria luminoasă (sharp)

$(2^3P_i) - (m^3D)$, $m = 3, 4, \ldots$; $i = 1, 2, 3$; seria difuză

$(3^3D) - (m^3F)$, $m = 4, 5, \ldots$; _____ seria fundamentală

Indicele i nu reprezintă aici numărul cuantic j ci arată existența a trei termeni spectrali distincți. Pentru termenii $D - F$ s-a neglijat sublinierea acestei deosebiri. Seriile spectrale ale ortoheliului se situează în ultravioletul apropiat, în vizibil și în infraroșu.

Ne-am așteptat să găsim și în spectrul de ortoheliu o serie spectrală principală care să înceapă cu termenul 1^3S. Cu toată acuratețea cercetărilor efectuate în acest scop, o asemenea serie nu a fost găsită. La ortoheliu, un termen (1^3S) nu există. Aceeași concluzie se degajă și din analiza spectrelor celorlalte elemente cu doi electroni optici : lipsa termenului spectral (1^3S). Fenomenul este deci general.

Pentru a clarifica implicațiile acestui fenomen să analizăm mai amănunțit stările celor doi electroni cărora le-ar corespunde starea 1^3S a atomului. În acest scop să însemnăm prin n_1, l_1, m_1 numerele cuantice care caracterizează starea unuia din electroni și prin n_2, l_2, m_2, pe cele ce revin electronului al doilea. Pentru o stare (1^3S) rezultă : $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$. Cum în spectrul de ortoheliu numărul cuantic al spinului total $S = 1$, cei doi electroni urmează să aibă același număr cuantic de spin : $s_1 = s_2 = +\frac{1}{2}$. Dacă ar exista termenul (1^3S), cei doi electroni care conduc la această stare ar trebui să aibă astfel toate numerele cuantice caracteristice n, l, m, s egale între ele.

Absența acestui termen din spectrele atomilor cu doi electroni optici a condus pe Pauli[1] la următoarea generalizare cunoscută sub numele de **principiul lui Pauli** : *Nu pot exista într-un atom doi electroni care să aibă toate patru numere cuantice egale între ele. Ei trebuie să difere cel puțin printr-unul din numerele cuantice care-i caracterizează.* Principiul este în acord și cu cerințele mecanicii cuantice moderne.

[1]) W. Pauli, *Z. Physik*, 31, 765 (1925).

Să examinăm acum situația pentru termenul (1^1S). Și în acest caz $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$. Cum însă $S = 0$, cei doi electroni au spinul antiparalel, adică: $s_1 = +\frac{1}{2}$, $s_2 = -\frac{1}{2}$. Electronii diferă deci prin numărul cuantic de spin. Cerințele principiului lui Pauli sînt îndeplinite.

Pentru termenul (2^3S) se poate scrie succesiv $= l_1 = l_2 = 0$, $m_1 = m_2 = 0$, $s_1 = s_2 = +\frac{1}{2}$. Aici însă, dacă $n_1 = 1$, atunci $n_2 = 2$ și invers: cei doi electroni diferă prin numărul cuantic principal. De aceea seria principală din spectrul ortoheliului începe cu termenul (2^3S) și nu cu (1^3S) a cărui prezență este incompatibilă cu principiul lui Pauli.

Principiul lui Pauli are o importanță deosebită în teoria atomilor cu mai mulți electroni și pentru fundamentarea teoretică a sistemului periodic al lui Mendeleev de clasificare a elementelor.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul X

TEORIA CLASIFICĂRII PERIODICE A LUI MENDELEEV. ATOMI CU MAI MULȚI ELECTRONI

Principiul lui Pauli permite să se calculeze numărul electronilor dintr-un atom care au aceeași valoare pentru trei numere cuantice, pentru două sau numai pentru un singur număr cuantic.

1. NUMĂRUL ELECTRONILOR CARE AU ACELAȘI NUMĂR CUANTIC PRINCIPAL

Este ușor de văzut că un atom nu poate conține decît doi electroni care au cele trei numere cuantice n, l, m egale între ele. Căci electronii care îndeplinesc această condiție trebuie să difere prin al patrulea număr cuantic — numărul cuantic de spin. Cum acesta nu poate avea decît două valori $+1/2$ și $-1/2$, atomul nu poate conține decît doi electroni cu numerele cuantice n, l, m egale între ele.

Numărul electronilor dintr-un atom care au aceleași numere cuantice n și l se obține știind că pentru o valoare a numărului cuantic l, numărul cuantic m poate lua $(2l + 1)$ valori iar pentru fiecare grup de trei numere cuantice n, l, m, numărul cuantic de spin poate lua două valori diferite. Rezultă astfel că numărul electronilor dintr-un atom care au aceleași numere cuantice n, l, numiți *electroni echivalenți*, este egal cu $2(2l + 1)$. Făcînd $l = 0, 1, 2 \ldots$ se obține numărul electronilor s (în număr de 2), p (în număr de 6), d (în număr de 10) ... care pot intra în învelișul electronic al unui atom.

Să calculăm, în sfîrșit, numărul electronilor dintr-un atom cărora le poate reveni același număr cuantic principal n. Pentru o valoare a acestuia, l poate lua în total n valori : $0, 1, 2, \ldots n - 1$, iar pentru o valoare dată numerelor cuantice n, l, atomul poate conține $2(2l + 1)$ electroni. Numărul maxim de electroni cu același număr cuantic principal ia astfel valoarea :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2(1 + 3 + 5 + \ldots) = 2n^2. \qquad (10, 1-1)$$

În tabloul (X — 1) este dat numărul electronilor care au aceleași numere cuantice n, l precum și numărul maxim al celor ce corespund la unul și același număr cuantic principal n. Acesta rezultă și din însumarea valorilor de pe aceeași linie orizontală.

TABLOUL X—1

n	$l = 0$	1	2	3	4	Numărul $2n^2$
1	2					2
2	2	6				8
3	2	6	10			18
4	2	6	10	14		32
5	2	6	10	14	18	50

2. TEORIA CLASIFICĂRII PERIODICE A LUI MENDELEEV

Așezarea electronilor în atomi trebuie să oglindească însușirile periodice ale acestora : la periodicitatea proprietăților atomice (fizico-chimice) este necesară alternarea periodică în gruparea electronilor din învelișul electronic al atomilor.

Totodată, atomii reprezintă sisteme stabile și ar urma, în consecință, să se afle în stări de energie minimă. Pentru a îndeplini această cerință, toți electronii dintr-un atom ar trebui să se găsească în starea cuantică cea mai profundă, adică într-o pătură comună în care $n = 1$. O asemenea structură este însă incompatibilă cu periodicitatea proprietăților atomice și cu principiul lui Pauli. Căci la atomii superiori, mulți din electronii din același înveliș ar avea toate patru numere cuantice identice între ele.

Pentru a explica deci legea periodicității sîntem conduși la ideea că electronii din învelișul electronic al atomilor sînt așezați în straturi, electronii care au același număr cuantic principal formînd un *strat*. La valorile succesive ale numărului cuantic principal n corespund straturi ale căror denumiri sînt legate de terminologia utilizată în spectroscopia razelor X :

n	1	2	3	4	5
Stratul	K	L	M	N	O

Electronii cu aceeași valoare a numărului cuantic l, constituie o *grupă*. Cînd este completă, grupa conține $2(2l + 1)$ electroni echivalenți.

Un strat complet conține $2n^2$ electroni. Dacă periodicitatea elementelor s-ar oglindi riguros în formarea de straturi electronice complete, atunci la fiecare valoare a numărului cuantic n ar corespunde cîte o perioadă din clasificarea lui Mendeleev, fiindcă prin trecerea de la un element la altul numărul electronilor (și numărul de ordine) crește cu o unitate. Astfel, după cum rezultă din ultima coloană a tabloului X — 1, primele patru perioade din clasificarea periodică ar trebui să aibă 2, 8, 18, 32 elemente. În tabloul II—2 găsim în realitate perioade formate din

2, 8, 8, 18 elemente. Numai primele două perioade coincid cu formarea de straturi electronice complete. Prima perioadă pentru care $n = 1$, începe cu hidrogenul și sfîrșește cu heliul. Cum $n = 1$ și $l = 0$, atomul de hidrogen se găsește în starea $1s$ iar cel de heliu $1s^2$, exponentul 2 indicînd numărul electronilor s. Odată cu heliul stratul K este complet.

Perioada a doua începe cu litiul, odată cu stratul L și se încheie cu elementul neon. Structurii electronice a elementelor din această perioadă îi revin stările: Li, $1s^2$, $2s$; Be, $1s^2$, $2s^2$; B, $1s^2$, $2s^2p$; C, $1s^2$, $2s^2p^2$; N, $1s^2$, $2s^2p^3$; O, $1s^2$, $2s^2p^4$; F, $1s^2$, $2s^2p^5$; Ne, $1s^2$, $2s^2p^6$. La neon stratul L, format din grupele s^2 și p^6, este complet.

Completarea straturilor electronice următoare este mai complicată. Ca și mai înainte, electronii tind să ocupe stări cu energie minimă. La atomii cu mulți electroni, energia nu depinde însă numai de numărul cuantic principal n ci și de l, ceea ce determină o anumită ordine și în completarea grupelor. Pentru un număr cuantic n dat, energia este cu atît mai mică cu cît l este mai mic. De aceea întîlnim cazuri cînd înainte de a trece la completarea unui strat prin ocuparea unei grupe l mare, electronii încep așezarea într-un nou strat cu număr cuantic n mai mare dar într-o grupă cu număr cuantic l mai mic.

Astfel, a treia perioadă din sistemul periodic al elementelor începe cu Na și cu constituirea stratului M. În tabloul X — 2 sînt date structurile electronice ale elementelor din această perioadă; Na, $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s$; Mg, $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2$; etc. Ultimul electron (al 11-lea) din învelișul electronic al sodiului se află în starea $3s$ ceea ce concordă atît cu datele spectroscopice cît și cu însușirile sale chimice: sodiul este un metal alcalin asemănător cu litiul. În continuare, completarea stratului M decurge normal pînă la argon, inclusiv. În învelișul său electronic $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6$ format din 18 electroni, stratul exterior este identic cu stratul exterior al neonului; de aici, însușirile de gaz rar ale argonului, asemănătoare cu ale neonului.

Cu electronul următor (al 19-lea) care revine potasiului, ne-am așteptat să înceapă constituirea grupei $3d^{10}$. În realitate, cu acest electron începe formarea stratului $n = 4$ iar învelișul electronic al potasiului devine: $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6$, $4s$. Energia electronului $4s$ este mai mică decît a unui electron $3d$. Perioada a treia din sistemul periodic al elementelor urmează deci să se restrîngă tot la 8 elemente ca și perioada precedentă și să sfîrșească cu argonul.

Cu potasiul începe a patra perioadă și constituirea stratului electronic N. Electronul exterior $4s$ din învelișul electronic conferă potasiului însușiri optice și chimice asemănătoare proprietăților litiului și sodiului: potasiul este un metal alcalin.

Cu calciul se completează grupa $4s^2$. Odată cu scandiul începe completarea grupei $3d$. Energiile electronilor $4s$ și $3d$ sînt apropiate ceea ce facilitează concurența între cele două stări.

La zinc grupa $3d^{10}$ este completă și odată cu galiul începe formarea grupei $4p^6$. De subliniat preferința electronilor $3d$ pentru stările $3d^5$ și $3d^{10}$ care corespund jumătății și întregii grupe din strat.

Completarea grupei $4p^6$ se încheie la cripton, cu care se termină și a patra perioadă din tabloul periodic al elementelor formată din 18

TABLOUL X–2

Z	Elementul	K	L		M			N				O				P			Q	Potențial de ionizare I_1 în eV
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
1	H	1																		13,54
2	He	2																		24,45
3	Li	2	1																	5,37
4	Be	2	2																	9,48
5	B	2	2	1																8,4
6	C	2	2	2																11,217
7	N	2	2	3																14,47
8	O	2	2	4																13,56
9	F	2	2	5																18,6
10	Ne	2	2	6																21,48
11	Na	2	2	6	1															5,12
12	Mg	2	2	6	2															7,61
13	Al	2	2	6	2	1														5,96
14	Si	2	2	6	2	2														7,39
15	P	2	2	6	2	3														10,3
16	S	2	2	6	2	4														10,31
17	Cl	2	2	6	2	5														12,96
18	Ar	2	2	6	2	6														15,69
19	K	2	2	6	2	6		1												4,32
20	Ca	2	2	6	2	6		2												6,09
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												6,57
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												6,80
23	V	2	2	6	2	6	3	2												6,76
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												6,74
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												7,40
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												7,83
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												7,811
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												7,6
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												7,69
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												9,35
31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1											5,97

BCU Cluj / Central University Library

32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2												7,85
33	As	2	2	6	2	6	10	2	3												9,4
34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4												
35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5												11,80
36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6												13,94
37	Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1									4,16
38	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2									5,67
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2									6,5
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2									
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1									
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1									7,35
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	6		1									
44	Ru	2	2	6	2	6	10	6	6	7		1									7,7
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1									7,7
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10											8,5
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1									7,54
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2									8,95
49	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1								5,76
50	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2								7,35
51	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3								8,5
52	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4								
53	J	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5								10,44
54	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6								12,08
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1						3,88
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2						5,19
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2						
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1	2						
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	1	2						
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1	2						
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	1	2						
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	1	2						
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	1	2						
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	2						
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6	1	2						
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	1	2						
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	1	2						

BCU SOFIA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABLOUL X—2 *(continuare)*

Z	Elementul	K	L		M			N				O				P			Q	Potențial de ionizare I_1 în eV
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	1		2				
69	Tu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	1		2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	1		2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	1	6	10	14	2	6	3		2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	8		2				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				9,20
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				10,39
81	Ti	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			6,08
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			7,39
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			8,0
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
85	At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6			10,69
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1	
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2	
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2	
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1	2	6	2	2	
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	3	2	
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2	
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2	
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5	2	6	1	2	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	1	2	
96	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2	

BCU TRANSILVANIA UNIVERSITY LIBRARY

elemente. Elementele plasate între galiu și cripton sînt asemănătoare cu cele cuprinse între bor și neon și între aluminiu și argon.

Cu rubidiu începe formarea stratului $O(n = 5)$, constituirea grupei $4d$ urmînd să se reia după completarea grupei $5s^2$. Are loc din nou concurență între stările $4d$ și $5s$. De observat că pentru majoritatea elementelor pentru care se completează grupa $4d$, în grupa $5s$ se află un singur electron : energia electronilor $4d$ este aici inferioară energiei $5s$. A cincia perioadă tot de 18 elemente se încheie cu xenonul în care ultimul strat este format din subgrupele s^2p^6 ca și la cripton, argon și neon.

Începînd cu cesiul are loc formarea stratului $P(n = 6)$. Ca și la celelalte metale alcaline electronul exterior $6s$ al cesiului se află în starea s. La elementele următoare repartiția electronilor între grupe este și mai complicată din cauza competiției dintre stările $6s$, $5d$ și $4f$. La bariu se completează grupa $6s^2$, iar la lantan unul dintre electroni intră în subgrupa $5d$.

Începînd cu ceriul se produce constituirea subgrupei $4f$ în timp ce grupele exterioare rămîn aceleași. Cum proprietățile fizice și chimice depind de electronii din aceste din urmă grupe, se explică astfel asemănarea pregnantă a celor 14 elemente de la ceriu la lutețiu, denumite elemente ale pămînturilor rare.

Completarea grupei $5d$ se continuă de la hafniu la aur cu preferință pentru formarea grupei $5d^{10}$: la aur rămîne un singur electron s. De la taliu la radon se completează și grupa $6p^6$, așa că în ultimul strat al acestui element găsim grupa s^2p^6 ca și la celelalte gaze rare.

Cu radonul se termină a șasea perioadă din tabloul periodic al elementelor, formată din 32 elemente.

Urmează elementul franciu la care începe constituirea stratului $Q(n = 7)$ prin electronul $7s$. Are loc apoi concurența dintre stările $7s$, $6d$, $5f$, dar spre deosebire de cazul precedent, tendința de completare a grupei $5f$ este mai puțin pronunțată. După actiniu începe o a doua grupă de elemente ale unor pămînturi rare, caracterizate prin completarea grupei $5f$, din care fac parte Th, Pa, U și elementele transuranice : Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md. O privire generală asupra structurii învelișului electronic al elementelor și corelarea acesteia cu sistemul periodic al elementelor reies ușor din tabloul X — 2. În ultima coloană sînt date și energiile de ionizare pentru primul electron.

3. STRATURI ELECTRONICE COMPLETE ȘI INCOMPLETE

Atomilor cu straturi complete de electroni le revin proprietăți spectrale diferite de ale atomilor în care straturile sînt incomplete. Astfel, într-un *strat complet de electroni* precum și într-un ansamblu de asemenea straturi, valorile momentului orbital $\boldsymbol{L}$, de spin $\boldsymbol{S}$ și total $\boldsymbol{J}$ fiind nule, sistemul este caracterizat printr-un singur nivel de energie S.

Într-adevăr, prin definiție :

$$\boldsymbol{L} = \sum_i^k \boldsymbol{l}_i \quad ; \quad \boldsymbol{S} = \sum_i^k \boldsymbol{s}_i \quad ; \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S},$$

k fiind numărul de electroni din stratul complet. De asemenea, putem scrie pentru proiecțiile acestora pe o direcție preferată z:

$$L_z = \sum_i^k l_{i_z}, \quad S_z = \sum_i^k s_{i_z}, \quad J_z = L_z + S_z.$$

Pentru un strat complet care conține $2(2l+1)$ electroni echivalenți, numerele cuantice m_l și m_s luînd valori egale pozitive și negative, rezultă:

$$\sum_i m_{l_i} = m_L = 0; \quad \sum_i m_{s_i} = m_S = 0; \quad \sum_i (m_{l_i} + m_{s_i}) = m_L + m_S = m_J = 0.$$

Din valoarea nulă a proiecțiilor rezultă valori nule ale momentelor:

$$\boldsymbol{L} = 0, \quad \boldsymbol{S} = 0, \quad \boldsymbol{J} = 0, \tag{X, 3–1}$$

a numerelor cuantice L, S, J:

$$L = 0, \quad S = 0, \quad J = 0. \tag{X, 3–2}$$

Starea caracterizată prin (X, 3–2) se notează prin $^1S_0 (J = 0, r = 2S + 1 = 1)$.

Exemple. În stratul K: $n = 1$ și $l = 0$; $m_L = 0$; $m_{s_1} = +\frac{1}{2}$; $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$; $m_S = 0$. Momentul orbital total $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} = 0$.

În straturile: $n = 2$, $l_1 = 0$, $l_2 = 1$. Pentru $l = 0$ avem $\boldsymbol{J} = 0$, ca în cazul precedent. Pentru $l = 1$, se obțin următoarele proiecții ale momentului orbital m_{l_i} și ale momentului de spin m_{s_i} pe o direcție preferată:

$$m_{l_i}: +1, \quad +1 \quad 0 \quad 0 \quad -1 \quad -1 \quad \Sigma m_{l_i} = 0;$$

$$m_{s_i}: +\frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad +\frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad +\frac{1}{2}: \quad -\frac{1}{2}; \quad \Sigma m_{s_i} = 0.$$

Ca și mai înainte $J = 0$. Pentru întregul strat rezultă astfel $\boldsymbol{J} = 0$.

Într-un strat electronic incomplet sau într-un ansamblu de asemenea straturi, momentele orbitale au un ansamblu de valori posibile cărora le corespund mai multe nivele de energie, mai mulți termeni spectrali. Astfel, cînd în strat există un singur electron, numărul cuantic j ia valorile:

$$j = +\frac{1}{2}, \; j = -\frac{1}{2}. \tag{X, 3–3}$$

Pentru $l > 0$, rezultă două nivele de energie așa cum s-a arătat în § VIII, 8.

Cîteva date despre stările și nivelele de energie ale atomilor cu doi electroni au fost menționate în § IX, 3. Determinarea numărului stărilor și nivelelor de energie pentru sistemele cu mai mulți electroni ridică probleme mai complicate [1].

---

[1] Pentru o prezentare sistematică: M. A. Eliașevici, op. cit., p. 250 și 298.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electronii din straturile exterioare incomplete ale atomilor fiind mai slab legaţi, participă activ la transformările elementelor şi determină însuşirile lor fizice şi chimice. De aici urmează că elementele ai căror electroni exteriori au configuraţii exterioare analoage prezintă proprietăţi chimice asemănătoare.

Numărul electronilor exteriori condiţionează în primul rînd valenţa elementelor. Astfel, metalele alcaline au un singur electron în stratul incomplet exterior: ele sînt monovalente. Elementele alcalino-pămîntoase au doi electroni de acest fel: ele sînt bivalente şi aşa mai departe.

O stabilitate deosebită prezintă gazele rare: He, Ne, ..., Xe, Rn, ale căror straturi electronice exterioare au următoarele configuraţii: He, $1s^2$; Ne, $2s^22p^6$; Ar $3s^23p^6$; Kr, $4s^24p^6$; Xe, $5s^25p^6$; Rn, $6s^26p^6$. Aceste configuraţii au un rol important în formarea şi stabilitatea combinaţiilor chimice, aşa cum se va vedea într-unul din capitolele următoare, în care această temă va fi reluată şi dezvoltată.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XI

TEORIA SPECTRELOR DE RAZE ROENTGEN

Obținerea și principalele proprietăți ale spectrelor de raze Roentgen au fost schițate în § VI, 4. Aici va fi prezentată teoria emisiei lor și a multiplicității liniilor spectrale componente.

1. MECANISMUL EMISIEI SPECTRELOR ROENTGEN. FORMULE SPECTRALE

S-a menționat în § X, 2 că însușirile spectrelor optice ale elementelor sînt condiționate de electronii exteriori ai atomilor. Reproducerea periodică a structurii straturilor electronice exterioare este însoțită de periodicitatea spectrelor elementelor. Așa se explică asemănarea dintre spectrele elementelor alcaline, dintre cele ale elementelor alcalino-pămîntoase și dintre spectrele altor grupe de elemente.

Spre deosebire de spectrele optice, spectrele de raze Roentgen nu prezintă nici un indiciu de periodicitate. Așa cum se poate vedea din figura VI — 11, lungimea de undă a radiațiilor din spectrul K scade monoton cu creșterea numărului de ordine ale elementelor. Aceeași regularitate prezintă și seriile spectrale L, M, N.

Emisia spectrelor Roentgen nu poate fi deci raportată la electronii periferici ai atomilor ci trebuie căutată în interiorul învelișului electronic, unde fenomenele sînt dominate de nucleul atomic, care nu posedă însușiri periodice. Această idee a fost dezvoltată de Kossel[1] pentru edificarea teoriei mecanismului de emisie al spectrelor de raze Roentgen, pe care o vom rezuma în cele ce urmează.

S-a arătat în § VI, 4 și § VII, 3 că razele Roentgen iau naștere prin bombardarea unui element cu electroni (raze catodice) sau cu fotoni. Dacă proiectilul posedă suficientă energie, el poate smulge un electron dintr-unul din straturile interioare ale atomului: se produce astfel o ionizare de „profunzime" a atomului. Energia necesară în acest scop trebuie să fie cu atît mai mare cu cît stratul din care va fi dislocat electronul este mai profund, mai aproape de nucleu: maximă pentru un electron K, după care urmează electronii L, M ... Într-adevăr, valoarea acestei energii este dată aproximativ de expresia $\frac{Rch(Z-s)^2}{n^2}$ în care

[1]) W. Kossel, *Verh. d. deutschen phys. Gesell.*, **16**, 899, 953 (1914); **18**, 339 (1916).

numărul cuantic principal n pentru straturile K, L, M ... este egal cu 1, 2, 3, ...

Să începem prin a considera ionizarea unui electron din stratul K. Dacă convenim să atribuim energiei atomului în stare normală o valoare nulă, atunci energia sa în urma ionizării devine:

$$E_1 = \frac{Rch(Z - s_K)^2}{1^2},$$

s_K fiind constanta de ecranare pentru electronii K. Din cauza surplusului de energie, starea rezultată nu este durabilă și atomul va tinde să-și refacă structura anterioară. Calea cea mai probabilă pentru aceasta constă în trecerea unui electron dintr-unul din straturile superioare L, M, ... în stratul K, în locul electronului dislocat. Prin aceasta se produce un gol într-unul din straturile L, M, ... În noua stare, energia atomului E_n este mai mică:

$$E_n = \frac{Rch(Z - s_K)^2}{n^2} \quad n = 2, 3, \ldots$$

La diferența $E_1 - E_n$ corespunde emisia de radiații al căror număr de unde $\tilde{\nu}_K$ după ipoteza lui Bohr, este dat de relația:

$$\tilde{\nu}_K = R(Z - s_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 2, 3, \ldots \qquad \text{(XI, 1—1)}$$

Formula obținută este identică cu (VI, 4—1) și caracterizează seria K din spectrul Roentgen, determinată experimental de Moseley. Pentru $n = 2$, se obține radiația K_α iar pentru $n = 3$, radiația K_β. Alte regularități care ar decurge din (XI, 1—1) sînt redate prin relațiile (VI, 4—2) și (VI, 4—3), discutate în § VI, 4 unde este dată și valoarea constantei de ecranare s_K.

Cînd electronul este smuls din stratul L, atomului îi revine surplusul de energie:

$$E_2 = \frac{Rch(Z - s_L)^2}{2^2},$$

s_L fiind constanta corespunzătoare de ecranare. Electronul ionizat poate fi înlocuit printr-un electron din straturile M, N, ... Energia atomului:

$$E_n = \frac{Rch(Z - s_L)^2}{n^2} \quad n = 3, 4 \ldots$$

se micșorează; sînt emise radiațiile:

$$\tilde{\nu}_L = Rch(Z - s_L)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \quad n = 3, 4 \ldots, \qquad \text{(XI, 1—2)}$$

care formează seria L, discutată de asemenea în § VI, 4, formată din radiațiile L_α și L_β care decurg din (XI, 1—2) și (VI, 4—4) pentru $n = 3$ și $n = 4$.

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Raţionamentele şi regularităţile precedente se pot extinde mutatis mutandis la seriile M, N, ... din spectru.

Să mai menţionăm că între frecvenţele radiaţiilor din seriile K, L, M există o strînsă interdependenţă. Din ecuaţiile (XI, 1—1) şi (XI, 1—2), spre exemplu, rezultă imediat:

$$\tilde{\nu}_{K_\beta} - \tilde{\nu}_{K_\alpha} = \tilde{\nu}_{L_\alpha}. \qquad \text{(XI, 1—3)}$$

Alte relaţii asemănătoare au fost stabilite de Kossel. Ele nu sînt decît confirmarea principiului intercombinării, enunţat de Ritz.

În lumina mecanismului de emisie descris mai înainte se explică uşor numărul redus de radiaţii din seriile spectrelor Roentgen faţă de bogăţia de radiaţii din spectrele optice: numărul mic al straturilor de electroni (al nivelelor de energie), din atomi, limitează numărul tranziţiilor electronice posibile, care condiţionează emisia de radiaţii Roentgen.

Se înţelege acum de asemenea de ce seriile din spectrele Roentgen nu apar în *absorbţie*. Pentru absorbţia radiaţiei K spre exemplu, ar trebui să aibă loc procesul invers celui necesar pentru emisie, adică un electron din stratul K ar urma să pătrundă în stratul L. Acesta fiind în mod normal ocupat, nu oferă loc pentru o asemenea tranziţie.

În locul seriilor spectrale apar în absorbţie bande de absorbţie cu muchii caracteristice de bandă (fig. XI — 1). Pentru a înţelege produ-

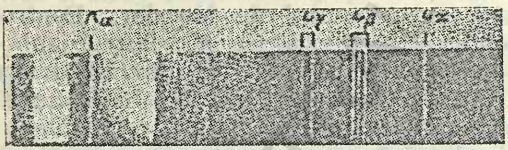


Fig. XI—1. Muchii de absorbţie.

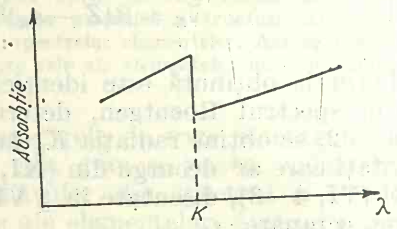


Fig. XI—2. Absorbţia razelor Roentgen.

cerea lor să lăsăm să treacă radiaţii Roentgen, de lungimi descrescătoare de unde printr-o secţiune subţire dintr-un element. Are loc o slăbire a intensităţii iniţiale — o absorbţie a radiaţiei şi cu atît mai mică cu cît radiaţia este mai penetrantă, cu cît lungimea de undă este mai mică (fig. XI — 2). Coborînd treptat lungimea de undă a radiaţiei incidente, absorbţia scade încet pînă se ajunge (spre exemplu) la lungimea de undă a radiaţiei K. În acest moment energia radiaţiei ajunge la o valoare suficient de mare pentru a produce smulgerea unui electron din stratul K. Fiind astfel absorbită în procesul ionizării de profunzime, radiaţia nu mai trece de secţiune: absorbţia creşte brusc formînd o muchie a bandei de absorbţie (fig. XI—2).

Dacă se începe experienţa cu radiaţii de lungime de undă suficient de mare se pot obţine succesiv muchiile de bandă ale seriilor L, M ...[1].

[1]) Pentru o prezentare mai amănunţită: Clemens Schaefer, op. cit., p. 221.
M. A. Eliaşevici, op. cit., p. 417.
M. A. Blohin, „Fizica Rentgenovskih Lucei", Moscova, 1957.

2. STRUCTURA RAZELOR ROENTGEN

Descrierea de mai sus redă într-o formă simplificată emisia și înfățișarea razelor Roentgen, pentru a facilita înțelegerea mecanismului de emisie. În realitate fenomenele sînt mai complicate, ceea ce reiese din faptul că radiațiile Roentgen nu sînt simpleți, cum au fost prezentate mai înainte, ci dubleți. Pentru explicarea structurii razelor Roentgen, urmează să facem apel, ca și în cazul spectrelor optice, la numerele cuantice l și j, cu observația că nivelul de energie este acum definit prin totalitatea electronilor din stratul din care a fost smuls electronul ionizat. Să arătăm, mai întîi, că fenomenele pot fi totuși prezentate ca și cînd ar decurge din stări ale unui electron unic.

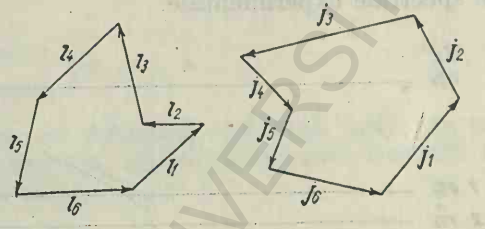


Fig. XI—3. Compunerea vectorilor $\boldsymbol{l}$ și $\boldsymbol{j}$.

Într-o grupă completă de electroni, ca și într-un strat complet, momentul orbital rezultant $\boldsymbol{L}$ și momentul rezultant total $\boldsymbol{J}$, sînt nule (§ X, 3). Să considerăm o grupă de șase electroni (cum ar fi p^6) și să reprezentăm în figura XI-3 vectorii $\boldsymbol{l}$, de la $\boldsymbol{l}_1$ la $\boldsymbol{l}_6$ și $\boldsymbol{j}$ de la $\boldsymbol{j}_1$ la $\boldsymbol{j}_6$. Rezultantele fiind în ambele cazuri nule, vectorii formează poligoane închise. Îndepărtînd un electron, cum ar fi electronul 4, poligoanele nu se mai închid iar sistemul posedă acum momentele rezultante $\boldsymbol{l}_4$ și $\boldsymbol{j}_4$. Starea unui strat incomplet poate fi deci caracterizată prin numerele cuantice l, j ale electronului îndepărtat, care dau respectiv momentul orbital și momentul total

TABLOUL XI—1

Nivelele de energie din straturile K, L, M.

Nivelul	n	l	j	Nivelul	n	l	j
K	1	0	$\frac{1}{2}$	M_{II}	3	1	$\frac{1}{2}$
L_I	2	0	$\frac{1}{2}$	M_{III}	3	1	$\frac{3}{2}$
L_{II}	2	1	$\frac{1}{2}$	M_{IV}	3	2	$\frac{3}{2}$
L_{III}	2	1	$\frac{3}{2}$	M_V	3	2	$\frac{5}{2}$
M_I	3	0	$\frac{1}{2}$				

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITARY

al electronilor rămaşi în strat. Se obţin astfel, pentru straturile K, L, M, nivelele de energie din tabloul (XI—1). Tabloul poate fi uşor continuat pentru nivelele N, O.

Nu toate tranziţiile posibile pot avea loc între nivelele consemnate în tablou. Tranziţiile reale trebuie să satisfacă regulile de selecţie :

$$\Delta l = \pm 1,$$

$$\Delta j = 0, \pm 1,$$

ca şi la spectrele optice.

În figura XI—4 este reprezentată totalitatea tranziţiilor care îndeplinesc cerinţele acestor reguli. Tranziţiile din figură concordă perfect cu datele spectrale experimentale.

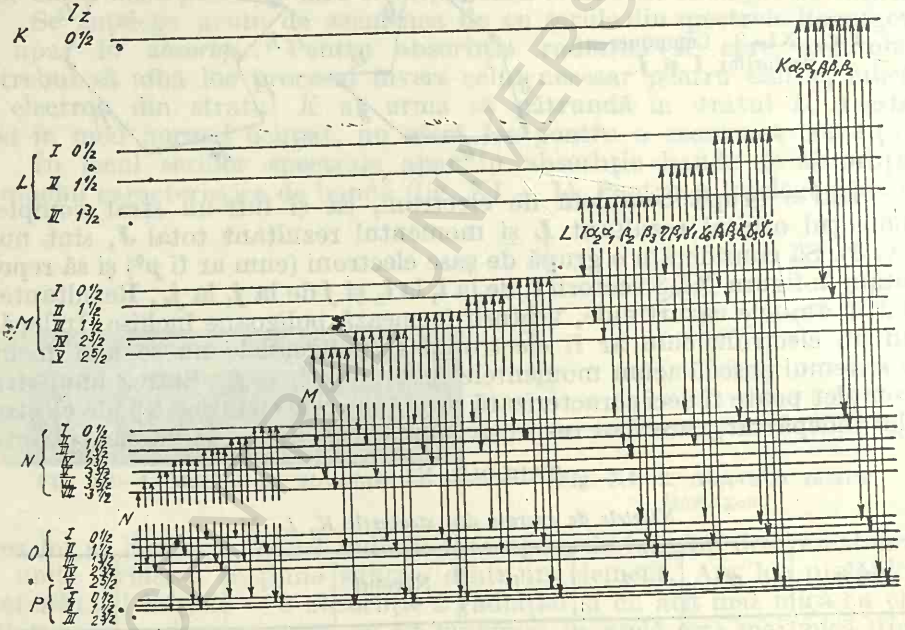


Fig. XI—4. Tranziţiile de la producerea spectrelor Roentgen.

Astfel, în emisia seriei K, tranziţiile au loc între nivelul (unic) K şi nivelele L_{II}, L_{III} sau M_{II}, M_{III} sau N_{II}, N_{III} etc. : radiaţiile emise sînt deci dubleţi. Diferenţa $\Delta\tilde{\nu}$ dintre numărul de unde al dubleţilor depinde de diferenţa dintre energiile acestor nivele $E_{L_{II}} - E_{L_{III}}$, $E_{M_{II}} - E_{M_{III}}$ etc. Aceeaşi structură revine radiaţiilor din seria L. Cînd L_I este nivelul spre care are loc tranziţia electronului, diferenţa $\Delta\tilde{\nu}_{L_I}$ depinde de diferenţele $E_{M_{II}} - E_{M_{III}}$, $E_{N_{II}} - E_{N_{III}}$ etc. Ambele grupe de dubleţi prezintă analogie cu seria principală din spectrul metalelor alcaline. Radiaţiile emise prin tranziţii spre nivelul L_{II} şi L_{III} implică nivelele M_I, M_{IV}, N_I, N_{IV} etc. şi formează dubleţi cu despicare constantă ca seriile secundare din spectrele alcalinelor.

Analogia cu spectrele elementelor alcaline poate fi încă mai bine învederată utilizînd notaţiile din spectroscopia optică (§ VIII, 8) şi pentru seriile din spectrele Roentgen. Astfel, dubleţii din seriile K şi L_{I} pot fi reprezentaţi prin formulele :

$$\text{seria } K \begin{cases} 1s - mp_1 \\ 1s - mp_2 \end{cases} \quad (m = 2, 3, \ldots), \qquad \text{(XI, 2—1)}$$

$$\text{seria } L_{\text{I}} \begin{cases} 2s - mp_1 \\ 2s - mp_2 \end{cases} \quad (m = 3, 4, \ldots). \qquad \text{(XI, 2—2)}$$

Ambele se prezintă ca serii principale, aşa cum s-a remarcat mai înainte.

Tranziţiile spre L_{II} şi L_{III} de pe nivelele de $l = 0$ (M_1, N_{I}, O_{I}), potrivit formulelor :

$$\left.\begin{matrix} 2p_1 - ms \\ 2p_2 - ms \end{matrix}\right\} \ (m = 3, 4 \ldots), \qquad \text{(XI, 2—3)}$$

formează o serie clară (sharp), cu diferenţă constantă între frecvenţele dubleţilor (fig. XI—4). De asemenea, au loc emisii prin tranziţii de pe nivelele M_{II} ($l = 2$) spre nivelele L_{II}, L_{III} :

$$\left.\begin{matrix} 2p_1 - md_1 \\ 2p_2 - md_1 \\ 2p_2 - md_2 \end{matrix}\right\} \ (m = 3, 4 \ldots). \qquad \text{(XI, 2—4)}$$

Radiaţia $2p_1 - md_2$ lipseşte fiindcă ar corespunde tranziţiei interzise $\Delta j = 2$. Cuartetul este astfel mutilat la triplet. Diferenţa $\Delta\tilde{\nu}$ între dubleţii seriei difuze astfel rezultată este egală cu cea din seria clară (XI, 2—3). Pentru simplificarea desenului, tranziţiile corespunzătoare seriei fundamentale (Bergmann) lipsesc din figura XI—4.

Pentru tratarea cantitativă a structurii razelor Roentgen, Sommerfeld a aplicat teoria relativistă a structurii fine a spectrului de hidrogen. Se pleacă în acest scop de la formula (VIII, 10—1), care în urma schimbării semnului minus în plus (potrivit sensului tranziţiilor), devine :

$$E = \frac{\mathrm{R}ch Z^2}{n^2} + \frac{\mathrm{R}ch Z^4}{n^3}\alpha^2\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right).$$

În locul lui Z trebuie introduse diferenţele $(Z - s_n)$ respectiv $(Z - \sigma_{nk})$:

$$E = \frac{\mathrm{R}ch (Z - s_n)^2}{n^2} + \frac{\mathrm{R}ch (Z - \sigma_{nk})^4}{n^3}\alpha^2\left(\frac{1}{k} - \frac{3}{4n}\right), \qquad \text{(XI, 2—5)}$$

s_n şi σ_{nk} fiind constante de ecranare a două nivele de acelaşi număr cuantic principal n pentru care k diferă cu o unitate. Se obţine următoarea diferenţă $\Delta\tilde{\nu}$ a două astfel de nivele :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{(Z - \bar{\sigma})^4}{n^3}\alpha^2\frac{1}{k(k-1)}, \qquad \text{(XI, 2—6)}$$

$\tilde{\sigma}$ fiind o valoare medie a constantelor de ecranare. Punînd $k - 1 = l$ rezultă :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{(Z - \overline{\sigma})^4}{n^3} \alpha^2 \frac{1}{l(l+1)}. \qquad \text{(XI, 2—7)}$$

La același rezultat se poate ajunge plecînd de la ecuația (VIII, 10—22) (dedusă atribuind despicarea în dubleți diferențelor de spin), înlocuind produsul $Z_a^2 Z_i^2$ prin diferența $(Z - \overline{\sigma})^4$. De aceea dubleții din razele Roentgen descriși mai înainte se numesc dubleți ,,de spin'' sau dubleți ,,regulați''. În afară de aceștia mai există așa-numiții dubleți ,,neregulați'' sau dubleți ,,de ecranare'' care apar numai în absorbție, de care nu este cazul să ne ocupăm [1].

Ecuația (XI, 2—7) redă satisfăcător datele experimentale. Astfel, pentru dubleții L, spre exemplu ($n = 2$, $l = 1$) rezultă :

$$\Delta\tilde{\nu}_L = \frac{R\,\alpha^2}{16} (Z - \overline{\sigma})^4. \qquad \text{(XI, 2—8)}$$

Comparînd acest rezultat cu despicarea termenilor Balmer $\Delta\tilde{\nu}_H$ (VIII, 10—18) se obține, pentru $Z = 1$:

$$\Delta\tilde{\nu}_L = \Delta\tilde{\nu}_H (Z - \overline{\sigma})^4. \qquad \text{(XI, 2—9)}$$

Valoarea teoretică a raportului $\frac{\Delta\tilde{\nu}_H}{R}$ este $\frac{0{,}365}{109\,679} = 0{,}332 \cdot 10^{-5}$.

Aceeași valoare ar trebui să rezulte din relația :

$$\frac{\Delta\tilde{\nu}_L}{R} \cdot \frac{1}{(Z - \overline{\sigma})^4}. \qquad \text{(XI, 2—10)}$$

Punînd $\overline{\sigma} = 3{,}5$, se găsesc în realitate valori cuprinse între $0{,}350 \cdot 10^{-5}$ (pentru Ca) și $0{,}446 \cdot 10^{-5}$ (pentru Th). Dat fiind caracterul aproximativ al ecuațiilor utilizate, concordanța dintre datele experimentale și prevederile teoriei este acceptabilă.

Cu mai mare succes poate fi utilizată ecuația (XI, 2—9) la determinarea constantei de ecranare $\overline{\sigma}$. Se obțin valori cuprinse între 3,43 și 3,55, ceea ce justifică utilizarea unei valori medii, egală cu 3,5.

Razele Roentgen își găsesc multiple aplicații în fizică și chimie [2]. Unele din aceste aplicații vor fi prezentate în capitole ulterioare.

---

[1] Pentru descrierea dubleților neregulați : Clemens Schaefer, op. cit., p. 230.
M. A. Eliașevici, op. cit., p. 425.

[2] Dintre numeroasele lucrări privind aplicațiile razelor Roentgen menționăm : G. L.-Clark, ,,The Encyclopedia of X-Rays and Gamma Rays'', New York—London, 1963. ,,Les rayons X et leurs applications'', Paris, 1961.
G. B. Bokii, M. A. Porai-Koșiț, ,,Rentgenstrukturnîi Analiz'', I, Moskva, 1964.
G. Mastacan, A. Ciocănel, ,,Studiul cristalelor cu raze X'', București, 1962.
D. Bally, L. Benea, R. Mănăilă, ,,Difracția razelor X și a neutronilor'', București.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PRIVIRE RETROSPECTIVĂ ASUPRA MODELULUI ATOMIC AL LUI BOHR

În capitolele VIII — XI au fost schițate momente principale din dezvoltarea modelului atomic al lui Bohr. O privire retrospectivă asupra aspectelor sale pozitive precum și asupra deficiențelor sale este acum binevenită pentru o reexaminare mai cuprinzătoare a solidității științifice a rezultatelor obținute și prin aceasta a valabilității sale. Se va putea astfel aprecia mai ușor dacă modelul poate fi utilizat în continuare și la abordarea studiului proceselor chimice. Să enumerăm mai întîi laturile sale pozitive.

— Modelul atomic al lui Bohr oglindește cu fidelitate concluziile experiențelor lui Lenard și Rutherford (§ VI, 2 și § VI, 3), ceea ce îi conferă o solidă bază experimentală.

— Modelul explică producerea spectrelor de linii în general și permite tratarea cantitativă a spectrelor hidrogenoizilor și ale sistemelor cu un singur electron optic (§ VIII, 1 și § VIII, 7).

— Fără ipoteze auxiliare, explică efectul Zeemann normal și efectul Stark (§ VIII, 5).

Pentru explicarea și tratarea teoretică a acestor efecte și a emisiei spectrelor de linii au fost introduse trei numere cuantice : n, k, m (§ VIII, 1, § VIII, 3 și § VIII, 4).

— Introducînd al patrulea număr cuantic — numărul cuantic de spin s — modelul permite tratarea structurii fine a liniilor din spectrul hidrogenoizilor, a multiplicității liniilor din celelalte spectre și a efectului Zeeman anormal (§ VIII, 8, § VIII, 10 și § IX, 2).

— Cu ajutorul principiului lui Pauli, modelul atomic al lui Bohr permite înțelegerea edificării sistemului periodic al lui Mendeleev și interpretarea teoretică a proprietăților periodice și neperiodice ale elementelor chimice (§ IX, 4, § X, 1 și § X, 2).

Dar alături de aceste rezultate modelul prezintă și grave deficiențe :

— Lipsește o fundamentare a condițiilor cuantice care sînt doar suprapuse peste descrierea mișcării electronilor cu ajutorul mecanicii clasice, fără o îmbinare organică cu aceasta. Se determină mai întîi traiectoriile de mișcare și apoi din multitudinea acestora se selecționează cele reale, *impunînd* condiții de cuantificare.

— Modelul prezintă unele contradicții interne. Astfel, după model, numărul cuantic secundar k ia valori întregi și pozitive începînd de la unitate. Experiența cere însă înlocuirea sa prin $l = k - 1$, care ia valori întregi începînd de la zero (§ VIII, 8). De asemenea, calculul conduce la o

viteză liniară de rotaţie a electronului în jurul axei proprii de 300 de ori mai mare decît viteza de propagare a luminii, în contradicţie cu teoria relativităţii, potrivit căreia această viteză nu poate fi niciodată depăşită (§ VIII, 9).

— În ecuaţiile deduse cu ajutorul modelului privind multiplicitatea despicării în efectul Zeemann anormal, trebuie înlocuit pătratul j^2 prin produsul $j(j+1)$, pentru a aduce ecuaţiile în acord cu faptele experimentale.

— O altă deficienţă, de care nu ne-am ocupat în capitolele VIII — XI, se iveşte odată cu încercarea de a extinde calculele bazate pe model, la atomi superiori. Deoarece problema mişcării a trei sau mai multe corpuri nu poate fi rezolvată exact, s-a creat din bună vreme „calculul perturbaţiilor" care permite rezolvarea sa cu suficientă aproximaţie. Era de aşteptat ca pentru atomul de heliu care constituie un sistem de trei corpuri (1 nucleu şi 2 electroni) să se obţină, prin această metodă, rezultate mulţumitoare. Nu este însă cazul. Pentru oricare ipoteză asupra traiectoriei de mişcare a celor doi electroni (în plan, în spaţiu) se obţin valori inexacte pentru potenţialul de ionizare.

Din aceste consideraţii rezultă că deşi modelul lui Bohr dispune de un bogat conţinut fizic real, valabilitatea sa este limitată la un domeniu restrîns de fenomene din fizica complexă a atomului. Păstrînd esenţialul din concepţia lui Bohr — cuantificarea — şi utilizînd unele date experimentale noi, s-a putut edifica o teorie atomică modernă, cuprinzătoare. Prezentarea sa va forma obiectul secţiunii următoare.

Modelul lui Bohr are marele avantaj de a fi concret, intuitiv. Graţie acestei însuşiri, chestiunile care au putut fi tratate mulţumitor la îndemîna sa au fost prezentate în capitolele precedente, rezervînd pentru secţiunea următoare prezentarea fenomenelor pe care le descrie cu succes numai teoria atomică modernă care este mai abstractă, mai greu accesibilă.

Tot ca urmare a preţuirii caracterului intuitiv al modelului lui Bohr, s-a încercat valorificarea sa pentru înţelegerea şi aprofundarea valenţei şi legăturii chimice. Principalele încercări în această direcţie vor fi schiţate în capitolul următor care încheie această a III-a secţiune.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XII

PRIMELE TEORII ELECTRONICE ALE LEGĂTURII CHIMICE

După descoperirea și identificarea electronului ca particulă componentă a atomilor, apar și primele încercări de explicare a naturii forțelor chimice și valenței. Modelele atomice și moleculare ale lui J.J. Thomson și J. Stark ilustrează această epocă. Le mai revine doar o însemnătate istorică.

Progrese semnificative în prezentarea legăturii chimice și valenței se realizează numai după apariția teoriei lui Bohr, a modelului său atomic. Deși nu permit o tratare riguros cantitativă, teoriile legăturii chimice care se inspiră din modelul atomic al lui Bohr conduc la rezultate importante, din care unele sînt de reală utilitate. Aceste teorii formează obiectul capitolului de față.

1. TEORIA LEGĂTURII POLARE ȘI A COMBINAȚIILOR IONICE

Studiile de difracție a razelor Roentgen prin cristale [1] au arătat că rețelele cristaline ale sărurilor minerale (cum este NaCl) sînt formate din ioni care alternează în ocuparea pozițiilor reticulare, așa cum reiese din figura XII—1. Legăturile chimice dintre ionii din rețelele cristaline repre-

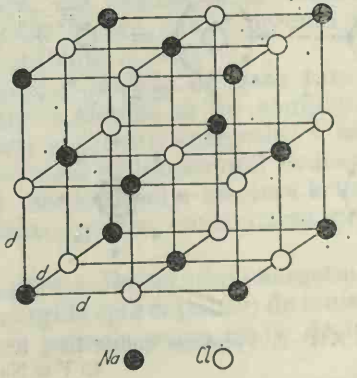


Fig. XII—1. Rețeaua clorurii de sodiu.

[1] Primele cercetări de acest gen au fost efectuate de M VON LAUE: *Jahrb. für Radioaktivität und Elektronik*, **11**, 308 (1914). Ulterior, cercetările au fost dezvoltate de numeroși alți cercetători.

BCU IAȘI / CEL PAL UNIVERSITY LIBRARY

zintă tipul legăturilor polare (ionice). Ionii și legăturile ionice din cristale se păstrează atît în urma dizolvării sărurilor în apă sau în alte medii disociante (§ II, 3) cît și în urma lichefierii—topirii—cristalelor. Numeroase săruri topite se comportă ca veritabile lichide ionice [1]. În sfîrșit, în moleculele din vapori proveniți de la vaporizarea cristalelor sau lichidelor ionice, legăturile dintre particulele constituente (ioni) sînt în mare măsură polare. Legătura polară se întîlnește deci frecvent la sărurile minerale, în toate stările lor de agregare — solidă, lichidă, gazoasă — precum și în soluțiile acestora (îndeosebi apoase).

Prima teorie a formării ionilor și a naturii legăturii polare a fost elaborată de Kossel [2], pe cînd modelul atomic al lui Bohr era în plină dezvoltare. La baza teoriei sale stau două premise. Potrivit primei, la transformările chimice ale elementelor participă activ numai electronii din straturile exterioare, incomplete ale atomilor (§ X, 3). A doua premisă este inspirată de rolul particular al gazelor rare în sistemul periodic al elementelor și de remarcabila lor stabilitate chimică. Gazele rare He, Ne, Ar, Kr, X, Em încheie perioadele din sistem (§ II, 5) iar stratul electronic exterior al atomilor lor conține un număr determinat de electroni : la He, 2 electroni iar la celelalte cîte 8 electroni (tabloul X—2). Cum gazele rare sînt zerovalente și chimic indiferente [3], rezultă că învelișurile electronice exterioare de 2 și 8 electroni (dubletul și octetul electronic) sînt deosebit de stabile. Atomii elementelor vecine cu gazele rare în clasificarea periodică urmează deci să elimine sau să preia electroni pînă la configurații exterioare electronice stabile de gaz rar. În urma pierderii de electroni se formează cationi iar prin preluarea de electroni iau naștere anioni. Numărul electronilor cedați sau preluați determină valența ionică — electrovalența — elementului : ea este pozitivă sau negativă și egală cu numărul sarcinilor electrice libere ale ionilor.

Pentru concretizarea procesului de formare a ionilor și moleculelor (din vaporii combinațiilor ionice) să considerăm formarea ionilor Li^+ și F^- și a moleculei de Li F precum și a ionilor Na^+, Cl^- și a moleculei de NaCl. În figura XII — 2 sînt reprezentate schematic aceste procese. Prin pierderea unui electron, atomul de litiu devine Li^+, cation care posedă configu-

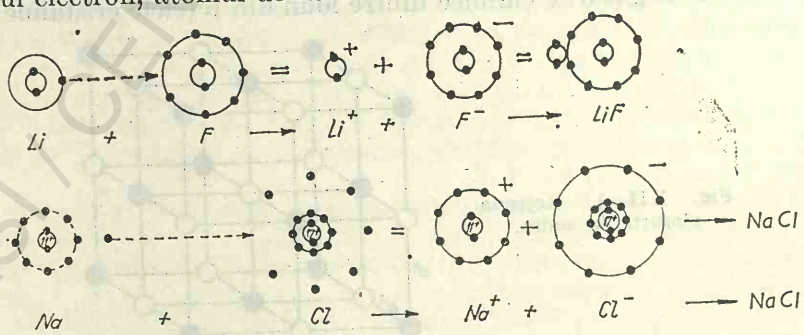


Fig. XII—2. Formarea ionilor Li^+, F^- și Na^+, Cl^- și a moleculelor de Li F și Na Cl.

[1] I. G. Murgulescu, *Revue Roumaine Chimie*, **14**, 965 (1969).
[2] W. Kossel, *Ann. Phys.*, **49**, 229 (1916).
[3] În timpul din urmă au fost obținute combinații ale Kr și X cu fluorul și oxigenul.

rația electronică stabilă a atomului de He, a gazului rar vecin. Prin preluarea electronului cedat de atomul de litiu, atomul de fluor își completează octetul electronic în stratul exterior, formîndu-se anionul F^-, cu configurația electronică stabilă a neonului, gazul rar cel mai apropiat. În cazul ionilor Na^+ și Cl^-, stratul exterior al fiecărui ion a devenit octet electronic, cei doi ioni realizînd totodată configurații electronice stabile de Ne și Ar.

Mecanismul descris poate fi ușor extins la formarea ionilor polivalenți. Astfel, convenind să consemnăm numai stratul electronic exterior al atomilor în care să marcăm electronii prin puncte în jurul simbolului elementului, formarea ionilor Ca^{++}, S^{--}, Cl^- și a moleculelor Ca S și $Ca Cl_2$ poate fi reprezentată prin schemele :

$$Ca : \longrightarrow \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{S}} : = Ca^{++} + S^{--} = Ca\,S.$$

$$Ca : \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot Cl :}} \\ \\ \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\cdot Cl :}} \end{matrix} = Ca^{++} + 2\,Cl^- = Ca\,Cl_2$$

Kossel a încercat să aplice teoria formării ionilor, schițată mai înainte, la toate elementele. În realitate, ioni cu configurații electronice stabile de gaze rare formează numai elementele care în sistemul periodic ocupă poziții în apropierea acestor gaze (din grupele I A și II A, VI A și VII A), care implică transferul unui număr mic de electroni. Elementele care ocupă poziții de mijloc în micile perioade din sistem nu formează ioni ci molecule cu legătură covalentă, de care urmează să ne ocupăm mai jos.

Valabilitatea limitată a teoriei lui Kossel reiese și din faptul că la numeroase elemente, prin formarea ionilor corespunzători nu se realizează nici octet electronic, nici configurații electronice de gaze rare. Așa spre exemplu, prin formarea ionilor Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{++}, Cd^{++}, Hg^{++} rezultă straturi exterioare formate din 18 electroni (s^2, p^6, d^{10}), așa cum ușor se poate deduce din tabloul X—2. Configurații electronice exterioare variate, diferite de ale atomilor gazelor rare, iau naștere și la formarea ionilor Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Co^{+++}, Ni^{++}, Ni^{+++}, Cr^+, Mn^{++} precum și a ionilor proveniți de la elementele platinice (tabloul X—2).

Regula constituirii de configurații stabile de gaze rare nu poate deci explica singură formarea ionilor și trebuie să fie completată cu alte criterii. Îmbinarea sa cu considerații și cerințe energetice [1] se dovedește de reală utilitate. Astfel, la formarea unui cation atomul cedează electronii cu cea mai mică energie de ionizare. Are loc apoi o creștere bruscă a acestei energii ajungînd la valori prohibitive pentru continuarea procesului de ionizare.

Pentru a putea exemplifica aplicarea criteriului energetic în formarea ionilor, redăm în tabloul XII—1 energiile (potențialele) de ionizare I_1, I_2, I_3 și I_4, ale cîtorva elemente[2] pentru primele patru etape de ionizare. Din

[1] J. W. Linnett, „The Electronic Structure of Molecules. A New Approach", London, New York, 1964, p. 23.
[2] H. Mohler „Elektronentheorie der Chemie", Aarau, 1946, p. 115.

TABLOUL XII—1

Potențialele de ionizare ale elementelor, în electronvolți [1])

	Z	I_1	I_2	I_3	I_4
H	1	13,53	—	—	—
Li	3	5,363	75,28	121,8	—
Be	4	9,28	18,12	153,1	—
Na	11	5,12	47,06	70,72	—
Mg	12	7,61	14,96	79,72	108,9
Al	13	5,96	18,74	28,31	119,37
K	19	4,32	31,66	46,5	—
Ca	20	6,09	11,82	50,96	69,7
Cu	29	7,68	20,2	—	—
Zn	30	9,36	17,89	39,5	—
Rb	37	4,16	27,36	—	—
Ag	47	7,51	21,4	35,9	—
Cd	48	8,96	16,84	38,0	—
Cs	55	3,87	23,4	—	—
Au	79	9,19	19,95	—	—
Tl	81	6,07	20,32	29,7	50,5

TABLOUL XII—2

Afinitatea pentru electroni

Elementul sau radicalul	Afinitatea	
	eV	kcal
F	3,622	83,6
Cl	3,787	87,3
Br	3,557	82,0
I	3,284	75,7
OH	3,297	76
O	6,51	150
S	3,90	90
H	0,772	17,8

examinarea tabloului rezultă imediat că îndepărtarea electronului din stratul exterior al elementelor alcaline comportă energii relativ mici cuprinse între 3,87 și 5,36 electronvolți. Ionizarea electronului al doilea din stratul următor implică însă energii cu mult mai mari, cuprinse între 23,4 și 75,25 electronvolți. Aceste date oglindesc facilitatea cu care elementele alcaline formează cationi monovalenți dar nu pot forma normal cationi de valență superioară. Situația se repetă în legătură cu potențialele de ionizare ale cuprului, argintului, aurului și taliului. Din punct de vedere energetic există condiții favorabile pentru formarea cationilor monovalenți: Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+ fără a realiza configurații electronice de gaze rare.

Pentru formarea cationilor bivalenți Mg^{++} și Ca^{++}, potențialele de ionizare corespunzătoare nu depășesc 14,4 electronvolți; formarea cationilor de valență superioară reclamă însă energii de ionizare cu mult superioare, de 51 — 79,8 electronvolți, prohibitive pentru procesul de formare al unor asemenea ioni. Condiții energetice similare favorizează formarea cationilor Zn^{++}, Cd^{++}, fără a se realiza configurații electronice de gaze rare.

Aceste exemple dovedesc că explicarea formării de cationi este facilitată prin îmbinarea a două criterii: constituirea configurațiilor electronice de gaze rare și energii reduse de ionizare pentru electronii din straturile superioare ale atomilor.

Formarea anionilor este, la rîndul său, strîns legată de afinitatea atomilor pentru electroni: cu cît acesta este mai mare cu atît tendința de formare a anionilor este mai pronunțată. Afinitatea pentru electroni este măsurată prin energia degajată de un atom în urma preluării unui electron. În tabloul XII — 2 sînt date afinitățile electronice ale cîtorva elemente[2]), exprimate atît în electronvolți cît și în kcal/atomgram.

[1]) 1 electronvolt = 23,053 kcal.

[2]) J. E. Mayer, *Z. Physik*, **61**, 789 (1930).
H. Mohler, op. cit., p. 80.

Formarea concomitent a ionilor Na^+ și Cl^-, spre exemplu, poate fi reprezentată prin procesele:

$$\begin{aligned} Na - e &= Na^+ + 5{,}12 \text{ eV} \\ Cl + e &= Cl^- - 3{,}79 \text{ ,,} \\ \hline Na + Cl &= Na^+ + Cl^- + 1{,}33 \text{ eV} \end{aligned}$$

în care e reprezintă un electron. Formarea celor doi ioni este deci un proces endoterm în care energia absorbită ajunge la 1,33 eV (30,66 kcal) pe iongram de sodiu și clor. Condițiile energetice nu sînt favorabile încheierii transformărilor cu aceste procese. De aceea ele se continuă prin combinarea ionilor rezultați pentru a forma un cristal, un lichid ionic sau vapori de sare, după condițiile de temperatură existente.

Combinarea este mijlocită de forțele electrostatice care se exercită între ionii de polaritate opusă: în *combinațiile heteropolare, legătura chimică* este predominant de *natură electrostatică*. Energia degajată în urma formării combinațiilor ionice este un proces exoterm, cum se va vedea îndată, ceea ce conferă acestor combinații o mare stabilitate.

Energia de formare a combinațiilor ionice (cristale, lichide ionice, molecule ionice gazoase) din ionii izolați, raportată la un mol de substanță, oglindește *tăria* legăturii ionice.

Energia de formare E a combinațiilor polare din ioni poate fi obținută, pentru cristale, din date termochimice, utilizînd ciclul de transformări al lui Haber-Born:

$$\begin{array}{ccc} Me(l) + \frac{1}{2}X_2(g) & \xrightarrow{S + \frac{1}{2}D} & Me(g) + X(g) \\ \Delta H \downarrow & & \downarrow I \quad -A_e \\ Me\,X(s) & \xleftarrow{\quad E \quad} & Me^+ + X^- \end{array}$$

Prin Me(s) s-a notat un metal monovalent (cum ar fi un element alcalin) în stare solidă iar prin $X_2(g)$ un halogen în stare gazoasă. Prima operație din ciclu constă în vaporizarea unui atom-gram de metal și disocierea în atomi a cantității stoechiometrice de halogen, în care scop se furnizează sistemului energia de sublimare S și energia de disociere D. Se formează apoi ionii Me^+ și X^-, cînd sistemul absoarbe energia $I - A_e$, A_e fiind afinitatea electronică a halogenului. Ionii astfel formați sînt lăsați să reacționeze pentru a da MeX(s) sub formă cristalină. Energia degajată E măsoară tăria legăturii ionice.

Combinația MeX(s) se poate obține însă și din elementele Me(s) și $\frac{1}{2}X_2(g)$, cu degajarea energiei de formare din elemente, ΔH. Energia pusă în joc pentru formarea substanței MeX(s) fiind independentă de calea urmată, se poate scrie:

$$\Delta H = S + \frac{1}{2}D + I - A_e + E,$$

de unde rezultă:

$$E = \Delta H - \left(S + \frac{1}{2} D + I\right) + A_e. \qquad \text{(XII, 1—1)}$$

Să evaluăm, spre exemplu, energia E care se degajă la formarea unui mol de NaCl din ionii $Na^+(g)$ și $Cl^-(g)$. Cantitățile care figurează în (XII, 1—1) au, în acest caz, valorile:

$$\Delta H = -118{,}0 \text{ kcal}, \quad D = 57{,}2 \text{ kcal},$$
$$S = \quad 26{,}0 \quad ,, \quad , \quad I = 118{,}0 \quad ,,$$
$$A_e = 87{,}3 \text{ kcal}.$$

Înlocuind în (XII, 1—3) rezultă: $E = -183{,}5$ kcal. Este o afinitate de reacție considerabilă, ceea ce explică stabilitatea clorurii de sodiu cristaline. De același ordin de mărime sînt și afinitățile celorlalte halogenuri alcaline.

Energia E, luată cu semn schimbat dă așa-numita energie de rețea: este energia necesară pentru a desface rețeaua cristalină în ionii săi constituenți. Ea are totdeauna o valoare pozitivă.

Energia de formare a unui mol de MeX poate fi de asemenea dedusă, printr-un calcul simplu, admițînd că atît la formarea moleculelor gazoase cît și a rețelei cristaline, cei doi ioni — Me^+ și X^- se apropie pînă la o distanță de echilibru egală cu suma razelor ionice. La o apropiere mai mare se dezvoltă puternice forțe de repulsie care se opun micșorării distanței interionice sub distanța de echilibru. Imaginea poate fi extinsă și la combinații formate din mai mulți ioni.

Deosebit de simplă devine formula de calcul pentru starea gazoasă a combinației MeX. Făcînd abstracție de forțele de repulsie și presupunînd că gazul constă numai din monomeri [1], energia căutată E_g este dată de expresia:

$$E_g = -N \frac{e^2}{r_c + r_a}, \qquad \text{(XII, 1—2)}$$

r_c și r_a fiind respectiv raza cationului Me^+ și a anionului X^- iar N cifra lui Avogadro.

Energia de rețea E_r se obține însumînd interacțiile ionilor din cristal:

$$E_r = N \sum \frac{e^2}{r_c + r_A} - \frac{B}{r^n}.$$

Prin termenul al doilea din dreapta egalității s-au notat interacțiile de repulsie. Atît de evaluarea sumei cît și de termenul de repulsie urmează să

---

[1] În realitate, în majoritatea cazurilor vapoarea provenită dela combinații ionice se află sub formă de dimer iar o mică fracțiune ca trimeri. Pentru detalii: G. Janz, „Molten Salts Handbook", New York, p. 205, 1967.
I. G. Murgulescu și Letiția Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1353 (1966); **15**, 997 (1970).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ne ocupăm amănunţit în cadrul teoriei moleculare a stărilor de agregare ale materiei. Aici să menţionăm numai că efectuînd calculele se obţine expresia :

$$E_r = A N \frac{e^2}{r_c + r_A}\left(1 - \frac{1}{n}\right), \qquad \text{(XII, 1—3)}$$

în care A este constanta lui Madelung. Pentru reţelele cristaline de tipul reţelei de clorură de sodiu, ea este egală cu 1,7476. Exponentul de repulsie n — exponentul lui Born — este egal aproximativ cu 9. În tabloul XII—3 sînt date valorile constantei lui Madelung pentru cîteva tipuri de reţele.

TABLOUL XII—3

Constanta lui Madelung

Tipul reţelei	Indicele de coordinaţie	A în ergi pe moleculă
CsCl	8	1,7627
NaCl	6	1,7476
ZnS(blendă)	4	1,6381
ZnS (wurtzită)	4	1,639
CaF_2	4—8	5,0387

Comparînd ecuaţiile (XII, 1—2), (XII, 1—3) şi ţinînd seama de valorile supraunitare ale constantei lui Madelung, rezultă imediat că energia de reţea este cu mult superioară energiei de desfacere în ioni a vapoarei combinaţiilor ionice : forma cristalină reprezintă starea prin excelenţă stabilă a acestor combinaţii.

Energia de formare a lichidelor ionice nu diferă mult de energia de reţea. Pentru halogenurile alcaline, la temperatura de topire ea diferă numai cu 6 kcal, care reprezintă, în medie, căldura lor de topire [1].

Distanţele interionice $r_c + r_a$ din reţelele cristaline pot fi determinate din difracţia razelor Roentgen prin cristale. În tabloul XII—4 sînt redate

TABLOUL XII—4

Distanţe interionice, în Å

	Li^+	Dif.	Na^+	Dif.	K^+	Dif.	Rb^+	Dif.	Cs^+
F^-	2,01	0,30	2,31	0,36	2,67	0,15	2,82	0,18	3,00
Dif.	0,56		0,50		0,47		0,45		0,56
Cl^-	2,57	0,24	2,81	0,33	3,14	0,13	3,27	0,29	3,56
Dif.	0,18		0,17		0,15		0,16		0,15
Br^-	2,75	0,23	2,98	0,31	3,25	0,14	3,43	0,28	3,71
Dif.	0,25		0,25		0,24		0,23		0,24
I^-	3,00	0,23	3,23	0,30	3,53	0,13	3,66	0,29	3,95

distanţele interionice din cristalele halogenurilor alcaline. Diferenţele dintre ele sînt consemnate pentru a dovedi caracterul aditiv al acestor distanţe şi prin aceasta asimilarea ionilor din cristal cu sfere rigide în con-

[1] G. Janz, op. cit., p. 184.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

tact, concepție introdusă mai sus. Este ușor de văzut că diferențele de pe coloanele verticale reprezintă diferențele dintre razele ionice ale cationilor vecini ($Na^+ - Li^+$, $K^+ - Na^+$ etc.) iar cele de pe orizontale, diferențele dintre razele anionilor vecini ($Cl^- - F^-$, $Br^- - Cl^-$ etc...). Diferențele fiind constante (în limita erorilor experimentale) atît în fiecare coloană verticală, independent de anionii considerați, cît și pe fiecare orizontală, independent de cationi, aditivitatea este confirmată.

Fiecărui ion i se poate deci atribui o rază ionică invariabilă. Difracția razelor Roentgen prin cristale permite numai evaluarea sumei razelor $r_c + r_a$. Pentru determinarea razelor ionice individuale vom utiliza o metodă indicată de Landé [1]. În acest scop vom considera o sare cum este LiI în ale cărei cristale *ionii voluminoși* de iod, din cauza razei reduse a ionului Li^+ pot fi presupuși în contact și după diagonalele celulei din rețea (fig. XII—3). În acest caz se poate scrie succesiv :

$$(2r_{I^-})^2 = 2(r_{I^-} + r_{Li^+})^2, \quad r_{I^-} = \frac{r_{I^-} + r_{Li^+}}{\sqrt{2}}.$$

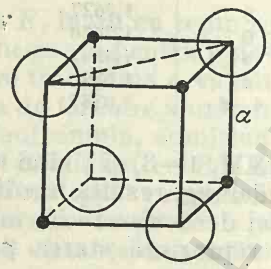


Fig. XII—3. — Iodura de litiu.

Utilizînd valoarea distanței $r_{I^-} + r_{Li^+}$ din tabloul XII — 4, găsim $r_{I^-} = 2{,}12$ Å valoare foarte apropiată de cea curent admisă. Odată cunoscută raza unui ion, se pot deduce razele celorlalți ioni, aplicînd principiul aditivității la combinații adecvate și utilizînd distanțele interionice furnizate de difracția razelor Roentgen.

Alte metode mai exacte pentru deducerea razelor ionice individuale vor fi prezentate în cadrul studiului cristalelor ionice [2]. În tabloul XII — 5 sînt date razele cîtorva ioni, după Pauling. De observat este faptul că razele anionilor sînt superioare razelor cationilor comparabili.

Ca aplicație, să calculăm cu ajutorul relației (XII, 1—3) energia de rețea a clorurii de sodiu, utilizînd razele ionice din tabloul XII—5 :

$$E_r = 1{,}7476 \times 6{,}02 \cdot 10^{23} \frac{\overline{4{,}80^{-2} \cdot 10^{-20}}}{2 \cdot 76 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{8}{9} \quad (n = 9) \cdot$$

Efectuînd calculele găsim : $E_r = 186{,}6$ kcal în bun acord cu rezultatul experimental obținut din ciclul Haber-Born ($E = 183{,}5$ kcal).

[1] A. Landé, *Z. Physik*, 1, 191 (1920).
[2] Pentru documentare : Linus Pauling, „The Nature of the Chemical Bond", New York, London, 1960, p. 511.

TABLOUL XII–5

Razele ionice, în Å

Li^+	Be^{++}				
0,60	0,31				
Na^+	Mg^{++}	Al^{+++}		F^-	O^{--}
0,95	0,65	0,50		1,36	1,40
K^+	Ca^{++}	Sc^{+++}	Ti^{++++}	Cl^-	S^{--}
1,33	0,99	0,81	0,63	1,81	1,84
Rb^+	Sr^{++}	Y^{+++}	Zr^{++++}	Br^-	Se^{--}
1,48	1,13	0,95	0,80	1,95	1,98
Cs^+	Ba^{++}	La^{+++}	Ce^{++++}	I^-	Te^{--}
1,60	1,35	1,15	1,01	2,16	2,21

2. TEORIA LEGĂTURII NEPOLARE (COVALENTĂ) ȘI A COMBINAȚIILOR COVALENTE

În timp ce Kossel elabora teoria legăturii polare și a combinațiilor ionice, Lewis [1] punea bazele teoriei electronice a legăturii nepolare și a combinațiilor covalente. Potrivit teoriei lui Lewis și la formarea combinațiilor covalente atomii tind să-și constituie învelișuri electronice de gaz rar, cu 2 sau 8 electroni în stratul exterior — în stratul de valență — ca și la formarea ionilor. De astă dată însă, nu mai are loc un transfer de electroni de la un atom la altul ci „electronii participanți" la proces rămîn comuni atomilor între care se stabilește legătura covalentă.

La formarea moleculei de hidrogen, spre exemplu, cei doi electroni devin comuni atomilor constituenți de la care provin, ceea ce se redă prin formularea :

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} = H : H .$$

Posedînd configurația electronică a heliului, molecula de hidrogen se bucură de o remarcabilă stabilitate. Conform principiului lui Pauli, cei doi electroni comuni trebuie să difere prin numărul cuantic de spin : ei au deci spin antiparalel.

În molecula de fluor, fiecăruia din cei doi atomi constituenți îi revine configurația stabilă de neon. Convenind să consemnăm numai electronii din straturile exterioare (de valență), formarea moleculei de fluor poate fi reprezentată prin schema :

$$:\!\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\!\cdot + :\!\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\!\cdot = :\!\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\!:\!\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{F}}\!:$$

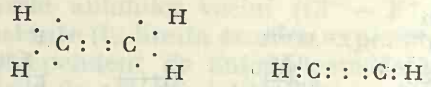
în care 2 electroni cu spin antiparalel, sînt de asemenea comuni celor doi atomi legați. Fiecare atom realizează acum o configurație stabilă de 8 electroni (un octet) în stratul său electronic exterior.

În molecula de metan se realizează concomitent configurații stabile de 2 și 8 electroni în stratul de valență, de cîte 2 pentru atomii de hidrogen și de 8 pentru atomul de carbon :

$$4H^{\bullet} + \cdot\underset{\cdot}{\overset{\cdot}{C}}\cdot \longrightarrow H : \underset{H}{\overset{H}{C}} : H$$

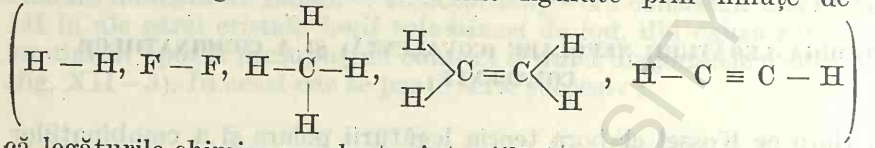
[1]) G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 762 (1916).

Pentru a respecta regula constituirii de configurații electronice stabile și în moleculele de etilenă și acetilenă, sîntem conduși la formulările:



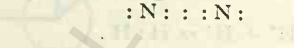
Cei doi atomi de carbon au 4 electroni comuni în etilenă și 6 în acetilenă.

Comparînd reprezentările precedente cu frecventele formule clasice în care legăturile chimice sînt figurate prin liniuțe de valență

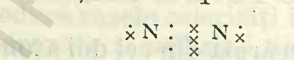


rezultă că legăturile chimice covalente sînt mijlocite de electronii comuni atomilor direct legați iar la formarea legăturii simple participă 2 electroni, la dubla legătură 4 electroni și 6 electroni la legătura triplă. Aceste date ale teoriei lui Lewis sînt considerate ca „cea mai importantă și productivă contribuție care a fost adusă vreodată cu privire la valența și legătura chimică" [1]).

Pentru ilustrarea acestor reguli să considerăm cîteva combinații covalente a căror formulare electronică nu ridică alte probleme, începînd cu molecula de azot. Atomul de azot avînd 5 electroni, formarea moleculei N_2 trebuie să conducă la o configurație stabilă cu 10 electroni:

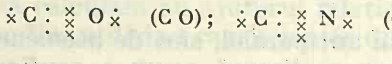


Grație celor 6 electroni comuni, fiecare atom de azot își constituie catetul electronic. Atît perechile de electroni comuni cît și perechile singulare de electroni au spin antiparalel, ceea ce poate fi învederat prin formularea:



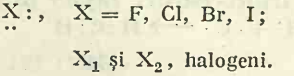
în care punctele reprezintă electroni cu spin de un sens iar semnul $\times$, electroni cu spin opus.

Dintre compușii izoelectronici cu N_2, poate fi ușor formulat oxidul de carbon și anionul cianhidric:



Din cauza inegalității sarcinilor nucleilor din CO, sistemul prezintă un slab moment de dipol. Acidul cianhidric este un acid slab și anionul CN^- adiționează ușor hidrogenioni pentru a da HCN nedisociat.

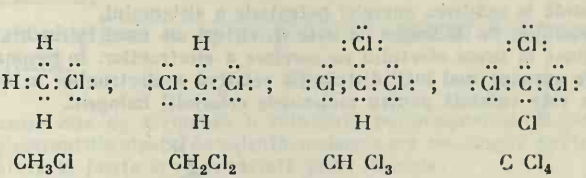
Molecule biatomice ușor de formulat oferă halogenii și compușii interhalogenilor:



X_1 și X_2, halogeni.

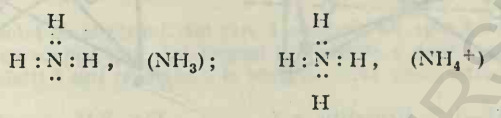
[1]) J. W. Linnet, op. cit., p. 27.

Dintre moleculele poliatomice, hidrocarburile alifatice pot fi ușor reprezentate și nu este cazul să ne oprim asupra lor. Să menționăm numai structura electronică a cîtorva derivați halogenați:



CH_3Cl CH_2Cl_2 $CH\,Cl_3$ $C\,Cl_4$

Structuri electronice se pot stabili ușor pentru NH_3 și NH_4^+:



Formulări identice revin combinațiilor corespunzătoare ale fosforului.

Să menționăm și cîțiva compuși oxigenați:

ClO_4^- SO_4^{--} PO_4^{---} SiO_4^{----} CO_2

Dintre combinațiile citate, numai ultima este neutră; celelalte sînt anioni.

Realizarea de configurații electronice stabile (în stratul de valență) și de perechi de electroni participanți comuni constituie premise utile pentru studiul legăturii și combinațiilor covalente. Dar pentru cuprinderea diversității acestor combinații, a structurii și a proprietăților lor, premisele enunțate urmează să fie completate și îmbinate cu alte cerințe, teoretice ori experimentale.

Astfel, în formulările precedente, legăturile chimice și perechile de electroni corespunzătoare au fost figurate în plan. Se știe însă că, spre exemplu, în metan legăturile dintre atomul de carbon și atomii de hidrogen sînt distribuite în spațiu și orientate spre vîrfurile unui tetraedru regulat în centrul căruia se află atomul de carbon. Electronilor de valență din straturile exterioare trebuie să le revină, deci, o repartiție spațială. Este consecința repulsiei mutuale a electronilor care face ca să se evite între ei.

În atomul de heliu, cei doi electroni se așază cu cea mai mare probabilitate în poziții opuse față de nucleu. În atomul de carbon, cei 4 electroni tind să ocupe poziții relative la vîrfurile unui tetraedru regulat în jurul nucleului. Fenomenul a fost denumit corelare a electronilor [1].

[1] Linus Pauling, op. cit., p. 128, J. W. Linnett, op. cit., p. 20.

Se presupune că fenomenul are loc și în atomi ale căror straturi exterioare s^2p^6 conțin 8 electroni cum este neonul. De data aceasta electronii ocupă poziții relative la vîrfurile a două tetraedre sp^3 electroni cu spin pozitiv fiind independenți de ceilalți 4 cu spin negativ; tetraedrele corespunzătoare pot avea orientări relative arbitrare. Cea mai probabilă orientare trebuie să corespundă la scăderea energiei potențiale a sistemului.

Așezarea atomilor de hidrogen la cele 4 vîrfuri ale unui tetraedru, în gazul metan, este ușor de imaginat în urma efectului de corelare a electronilor. În lumina acestui efect să considerăm mai de aproape mai întîi distribuția relativă a electronilor în molecula de fluor. Aceeași distribuție este valabilă pentru moleculele celorlalți halogeni.

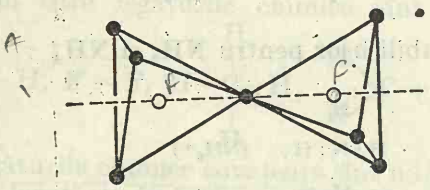


Fig. XII—4. — Repartiție a 7 electroni în molecula de F_2.

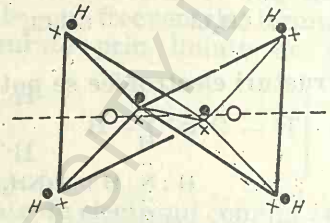
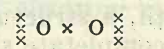


Fig. XII—5. — Molecula de C_2H_4.

Din cei 14 electroni din stratul de valență, 7 electroni cu același spin sînt distribuiți la vîrfurile a două tetraedre, cu un vîrf comun situat pe linia care unește cele două nucleie (fig. XII—4) așezate, la rîndul lor, în centrele tetraedrelor. Ceilalți 7 electroni, cu spin opus celor de mai înainte, ocupă de asemenea vîrfurile a două tetraedre cu un vîrf comun pe axa internucleară. Urmează deci că doi electroni cu spin antiparalel, iau loc între nuclee. Cele două tetraedre pot oscila unul față de celălalt, ținînd astfel electronii de legătură separați, dar apropiați între ei.

În etilenă, cele 6 perechi de electroni ocupă vîrfurile a două tetraedre, cu o muchie comună între nucleele de carbon, așa cum reiese din figura XII — 5. Dubla legătură este reprezentată prin două perechi de electroni cu spin antiparalel.

Am fi înclinați să atribuim o structură electronică similară moleculei de oxigen. Însă oxigenul fiind paramagnetic, molecula sa conține în stare normală, electroni cu spin paralel — electroni neîmperecheați. O primă formulare ar putea include 7 electroni cu un spin și 5 cu spinul invers :



Cea mai probabilă repartiție a primilor 7 electroni ar fi la vîrfurile a două tetraedre cîte unul centrat pe fiecare nucleu. Dispoziția cea mai probabilă pentru ceilalți ar fi la vîrfurile unui solid format din două tetraedre cu o față comună : fig. XII — 6.

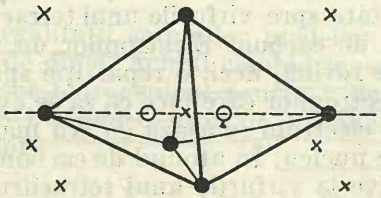
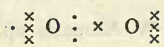
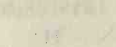


Fig. XII—6. — Repartiția electronilor în O_2.

Fiecare atom de oxigen realizează astfel un octet electronic :



O structură reprezentată prin formula :



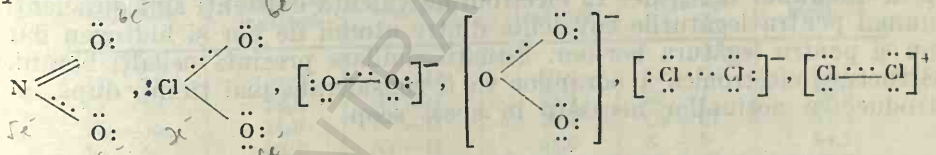
cu 6 perechi de electroni cu spin opus nu există în stare normală ci numai în stare excitată.

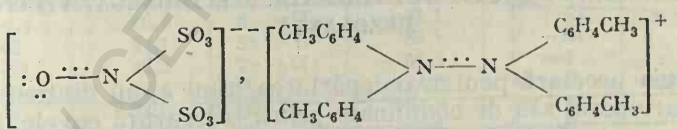
Oxidul azotic este de asemenea o substanță paramagnetică. După momentul său de dipol, din cei 11 electroni din stratul de valență, molecula are un singur electron cu spin neimperecheat. Structura sa poate fi reprezentată prin formula :

Fiecare atom are un octet de electroni, din care 4 electroni au spin identic iar ceilalți 4 spin opus. Cei 5 electroni cu același spin sînt dispuși la vîrfurile a două tetraedre, cu muchie comună între nuclee. Ceilalți 5 sînt repartizați la vîrfurile altor două tetraedre, cu baza comună între nuclee.

Din ultimele două exemple reiese importanța însușirilor magnetice ale substanțelor pentru formularea electronică a moleculelor din care sînt constituite. La aceste însușiri vom face frecvent apel în cele ce urmează.

În oxidul azotic, așa cum a fost formulat mai sus, interacția dintre cei doi atomi constituenți este mijlocită de un număr impar de 5 electroni. Dintre aceștia o pereche, cu spin antiparalel, formează o legătură covalentă normală iar ceilalți 3 constituie o legătură deosebită numită de Pauling *legătură din trei electroni*. O asemenea legătură revine unor substanțe cum sînt NO_2, ClO_2, ionii O_2^-, O_3^-, Cl_2^-, $[(SO_3)_2\,NO]^{--}$, tetra-*p*-tolil-hidrazinin :





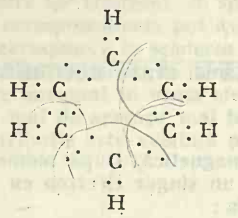
Pentru a simplifica reprezentările și a pune în evidență legăturile de trei electroni, unele perechi de electroni au fost înlocuite prin liniuțe de valență.

Ionul O_2^- este conținut în compușii unor metale alcaline MeO_2 (Me = = Na, K) sau alcalino-teroase ($Me^{II}(O_2)_2$ (Me^{II} = Ca). Ionul O_3^- este componentul ozonidelor unor metale alcaline $Me^I\,O_3$ (Me = Na, K, Cs).

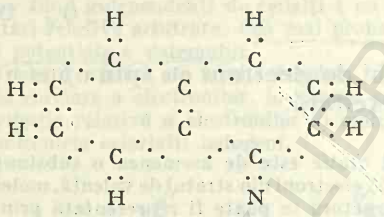
Ionul Cl_2^- ia naștere în urma iradierii cristalelor de KCl cu raze X, la temperatura azotului lichid iar ionul Cl_2^+ a fost pus în evidență pe cale spectrală.

Legături prin trei electroni trebuie să existe între atomii de carbon din benzen și în numeroase alte hidrocarburi arilice. În naftalină, atomii de carbon fără hidrogen sînt legați numai prin doi electroni. Aceste for-

mulări oglindesc proprietăţile chimice ale substanţelor la care se referă.



Benzen



Naftalină

Asupra lor se va reveni în cadrul teoriilor cuantice moderne ale legăturii covalente.

Ionii He_2^+ şi Ne_2^+ conţin de asemenea legături de trei electroni. Ionul-moleculă de heliu a fost identificat pe cale spectroscopică iar cel de neon prin spectrografie de masă.

$$[He \ldots He]^+ , \qquad [Ne \ldots Ne]^+$$

Menţionăm şi legătura monoelectronică care se întîlneşte în ionul-moleculă de hidrogen H_2^+ şi de litiu Li_2^+ :

$$[H \cdot H]^+ , \qquad [Li \cdot Li]^+$$

Probleme dificile ridică formularea substanţelor cu deficienţă electronică. Sînt substanţe în care există mai multe legături covalente între atomii constituenţi decît ar permite numărul electronilor de valenţă. Un exemplu tipic de substanţă cu deficienţă de electroni este reprezentat prin diboranul B_2H_6. Cei 12 electroni de valenţă existenţi sînt suficienţi numai pentru legăturile covalente dintre atomii de bor şi hidrogen dar nu şi pentru legătura bor-bor. Situaţii similare prezintă ceilalţi borani. Structura electronică a boranilor va fi considerată mai tîrziu, după introducerea noţiunilor necesare în acest scop.

3. ENERGIA DE LEGĂTURĂ COVALENTĂ. ELECTRONEGATIVITATE. REZONANŢĂ.

Energia necesară pentru îndepărtarea unui atom dintr-o moleculă, legat de partenerul său de combinare printr-o legătură covalentă simplă, constituie energia de legătură. Cel mai simplu caz îl oferă moleculele biatomice — H_2, Li_2, ... Cl_2 LiH ... HCl. ... pentru care energia de legătură este egală cu energia de disociere în atomi.

În moleculele poliatomice, energia de legătură dintre doi atomi constituenţi depinde de natura acestora. În CH_3Cl, spre exemplu, energia legăturii C—Cl este diferită de energia legăturilor C—H. Totodată, energia de rupere succesivă a legăturilor identice depinde de ordinea în care are loc procesul de rupere. Astfel energia de legătură necesară pentru îndepărtarea primului atom de hidrogen din H_2O, prin care se rupe o legătură OH, diferă de energia cerută pentru îndepărtarea atomului al doilea de hidrogen şi ruperea celeilalte legături OH. Valorile celor două energii sînt însă puţin diferite. În acest caz este uşor accesibilă experienţei energia medie

de legătură, raportată la totalitatea legăturilor identice din moleculă. În exemplul considerat reacția:

$$H_2O \longrightarrow 2H + O$$

necesită 221,14 kcal/mol. Este energia necesară pentru ruperea celor două legături O—H din apă.

Cunoașterea energiilor de legătură dintre atomii din moleculă permite aprecierea stabilității acesteia și a punctelor sale mai reactive. Cu cît energia de legătură este mai mare, cu atît legătura este mai puternică, mai trainică. Spre exemplu, într-un derivat clorurat cum este H_3CCl, energia legăturii C—H este 98,8 kcal/mol pe cînd energia legăturii C—Cl abia atinge 78,5 kcal/mol. Se explică astfel dece în H_3C Cl, clorul reprezintă componentul reactiv din moleculă iar legătura C—Cl, partea mai slabă, mai vulnerabilă, din edificiul molecular.

Pentru determinarea experimentală a energiilor de legătură se utilizează metode termodinamice și termochimice și metode spectroscopice. Pentru molecule mai simple, energiile de legătură pot fi de asemenea calculate prin metode cuanto-mecanice moderne. Atît metodele experimentale cît și metodele teoretice de determinare a energiilor de legătură vor fi prezentate în capitolele următoare, fiecare la locul potrivit.

În tabloul XII—6 sînt date energiile de legătură (pentru legături simple) dintre principalele elemente[1]). Valorile lor sînt astfel alese încît

TABLOUL XII—6

Energiile de legătură pentru o legătură simplă în kcal/mol

Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H —H	104,2	Si —H	70,4	Si —Br	69,1
Li —Li	26,5	N —H	93,4	Si —I	50,9
Na —Na	18,0	P —H	76,4	Ge —Cl	97,5
K —K	13,2	As —H	58,6	N —F	64,5
Rb —Rb	12,4	O —H	110,6	N —Cl	47,7
Cs —Cs	10,7	S —H	81,1	P —Cl	79,1
C —C	83,1	Se —H	66,1	P —Br	65,4
Si —Si	42,2	Te —H	57,5	P —I	51,4
Ge —Ge	37,6	H —F	134,6	As —F	111,3
Sn —Sn	34,2	H —Cl	103,2	As —Cl	68,9
N —N	38,4	H —Br	87,5	As —Br	56,5
P —P	51,3	H —I	71,4	As —I	41,6
As —As	32,1	C —Si	69,3	O —F	44,2
Sb —Sb	30,2	C —N	69,7	O —Cl	48,5
Bi —Bi	25,0	C —O	84,0	S —Cl	59,5
O —O	33,2	C —S	62,0	S —Br	50,7
S —S	50,9	C —F	105,4	Cl —F	60,6
Se —Se	44,0	C —Cl	78,5	Br —Cl	52,3
Te —Te	33,0	C —Br	65,9	I —Cl	50,3
F —F	36,6	C —I	57,4	I —Br	42,5
Cl —Cl	58,0	Si —O	88,2	Li —H	58,5
Br —Br	46,1	Si —S	54,2	Na —H	48,2
I —I	36,1	Si —F	129,3	K —H	43,6
C —H	98,8	Si —Cl	85,7	Cs —H	41,9

[1]) Linus Pauling, op. cit., p. 82 și 85 unde se indică și sursa datelor.

suma lor să reprezinte variaţia de entalpie cu semn schimbat (ΔH) la 25°C care însoţeşte formarea moleculelor din atomi, în fază gazoasă.

Utilizînd datele din tabloul alăturat vom examina mai întîi eventuala aditivitate a energiei de legătură. Să considerăm, în acest scop, o combinaţie binară A : B formată din 2 atomi diferiţi şi fie D(A — B) energia legăturii A—B. Dacă energiile de legătură ar fi aditive, atunci D(A — B) ar trebui să fie egală cu 1/2 [D(A — A) + D(B — B)], D(A — A) şi D(B — B) fiind energiile de legătură din moleculele binare homeonucleare A_2 şi B_2.

În realitate există o diferenţă, de cele mai multe ori negativă :

$$D(\mathrm{A-B}) - \frac{1}{2}\,[D(\mathrm{A-A}) + D(\mathrm{B-B})] = \Delta, \qquad (\mathrm{XII},\ 3-1)$$

între energia de legătură D(A — B) şi media aritmetică a energiilor de legătură din cele două molecule simetrice. Această regularitate este exemplificată în tabloul XII — 7 pentru formarea hidracizilor HX (X = F, Cl, Br, I) şi a combinaţiilor binare dintre halogeni. În toate 8 cazurile considerate diferenţa Δ este pozitivă şi în seria hidracizilor, creşte de la HI la HF. O valoare izbitor de mică — numai 0,2 kcal — revine diferenţei Δ pentru procesul :

$$1/2\ Br_2 + 1/2\ Cl_2 = BrCl,$$

Faptul este datorat similitudinii chimice dintre cei doi atomi, Br şi Cl, care participă la acest proces.

TABLOUL XII—7

Energiile de legătură pentru hidracizi şi combinaţiile dintre halogeni

	H—H	F—F	Cl—Cl	Br—Br	I—I
Energia de legătură :	104,2	36,6	58,0	46,2	36,1
		H—F	H—Cl	H—Br	H—I
Energia de legătură :		134,6	103,2	87,5	71,4
1/2 [D(H—H) + D(X—X)]		70,4	81,1	75,2	70,2
Δ		64,1	22,1	12,3	1,2
		Cl—F	Br—Cl	I—Cl	I—Br
Energia de legătură		60,0	52,3	50,3	42,5
1/2 [D(X—X) + D(X′—X′)]		47,3	52,1	47,1	41,1
Δ		13,3	0,2	3,2	1,4

În cîteva cazuri, diferenţa Δ este negativă. Astfel, utilizînd datele din tabloul XII — 6, se obţine Δ = — 12,9 pentru formarea hidrurii de sodiu Na — H din H — H şi Na — Na. Diferenţa Δ păstrează valoarea negativă şi la formarea hidrurilor celorlalte elemente alcaline (Li, K, Rb, Cs).

Abaterile de la aditivitate, semnalate mai înainte, sugerează ideea că electronii care participă la formarea legăturii (simple) dintre doi atomi diferiți A — B nu se repartizează în mod egal între ei. Unul dintre atomi cu *electronegativitate* mai pronunțată, atrage cu mai mare putere electronii decît partenerul său. În urma acestei proprietăți, are loc separarea parțială de sarcini electrice, atomul cu electronegativitate mai mare devenind anion iar partenerul său, cation. Structura ionică este temporară și alternează cu structura strict covalentă. Legătura chimică A — B poate fi astfel descrisă ca structură de *rezonanță* între forma *covalentă extremă* și forma *ionică extremă*, iar Δ măsoară *energia de rezonanță* datorită ponderii ionice din legătura neasimetrică A — B.

În molecula de HCl, spre exemplu, legătura H — Cl poate fi privită ca expresie a două structuri electronice de rezonanță : H : $\ddot{\text{Cl}}$: (covalentă) și H^+ Cl^- (ionică). Structura H^- Cl^+ este puțin probabilă deoarece hidrogenul este cu mult mai puțin electronegativ decît clorul.

În loc să se atribuie legătura H—Cl unui fenomen de rezonanță între legătura strict covalentă H : Cl și strict ionică H^+ :$\ddot{\text{Cl}}$: (sau H^+ Cl^-), legătura considerată mai poate fi descrisă ca *legătură covalentă cu caracter parțial ionic*. Cele două moduri de a o privi sînt echivalente.

Cînd legătura covalentă extremă A : B și legătura ionică extremă A^+ B^- corespund la aceeași energie de legătură cele două structuri contribuie în egală măsură la starea moleculei, iar energia de legătură A —B este mai mare decît energia de legătură a fiecăreia din cele două structuri : rezonanța dintre două structuri întărește legătura chimică dintre atomi, stabilizează molecula. Dacă una dintre structurile extreme corespunde la energia de legătură mai mare decît cealaltă, structura cea mai stabilă aduce o contribuție mai mare la starea moleculei decît cea mai puțin stabilă. În urma rezonanței, energia de legătură A — B este superioară energiei de legătură din structura cea mai stabilă.

Contribuția, parțial ionică, parțial covalenă, la legătura dintre doi atomi A, B depinde de diferența dintre electronegativitățile lor. Această diferență trebuie să stea, evident, în strînsă legătură cu diferența Δ, definită prin relația (XII, 3—1). Dependența dintre diferența electronegativităților x_A, x_B ale elementelor A, B este exprimată de Pauling [1] prin formula :

$$23\,(x_A - x_B)^2 = \Delta \qquad \text{(XII, 3—2)}$$

sau prin formula echivalentă :

$$D(A - B) = \frac{1}{2}\,[D(A - A) + D(B - B)] + 23(x_A - x_B)^2. \qquad \text{(XII, 3—3)}$$

Utilizînd entalpiile de formare ale combinațiilor binare A B și făcînd, convențional, să varieze uniform electronegativitățile de la 2,5 la 4, între C și F, Pauling a stabilit scala electronegativităților, redată în tabloul XII — 8.

[1] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932); op. cit., p. 92.

TABLOUL XII—8

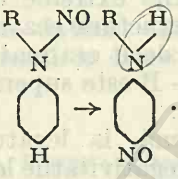
Scala electronegativităţilor

Li	Be	B											C	N	O	F
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,8	1,8	1,9	1,6	1,6	1,8	2,0	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np										
0,7	0,9	1,1	1,3	1,5	1,7	1,3										

O altă scală a electronegativităţilor, care nu diferă simţitor de cea din tabloul XII — 8, au stabilit Bellugue şi Daudel [1].

Ca aplicaţie să calculăm, cu ajutorul relaţiei (XII, 3 — 2), diferenţa Δ pentru HCl, utilizînd datele din tabloul XII — 8. Cum $x_H = 2$, $x_{Cl} = 3$ — $x_H = 1$ rezultă : $\Delta = 23$ kcal, în bun acord cu valoarea dată în tabloul XII — 7. Repetînd calculul pentru formarea acidului fluorhidric HF, se găseşte $\Delta = 92$ kcal, în loc de 64,2. Valorile electronegativităţilor au deci un caracter aproximativ şi numai orientativ.

O aplicaţie interesantă îşi pot găsi electronegativităţile la calcularea entalpiilor de transpoziţie moleculară care implică numai legături simple şi nu alterează sensibil energia de rezonanţă. Aşa poate fi privită rearanjarea :



. În acest caz dispar legăturile N—N şi C—H şi apar legăturile N—H şi C—N. Utilizînd datele din tabloul XII — 8 rezultă un surplus de electronegativitate de circa 1,0 la care corespunde după ecuaţia (XII, 3 — 2) o entalpie de circa 23 kcal.

Au fost propuse ecuaţii pentru evaluarea proporţiei ionice dintr-o legătură, în funcţie de diferenţa dintre electronegativităţi. Astfel, Pauling a utilizat ecuaţia :

$$\text{Proporţia ionică} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2}. \qquad \text{(XII, 3 — 4)}$$

În tabloul XII — 9 este dată proporţia ionică [2] pentru valori ale diferenţei $x_A - x_B$ cuprinse între 0,2 şi 3,2.

O formulă mai simplă :

$$\text{Proporţia ionică} = 0{,}16\,(x_A - x_B) + 0{,}035\,(x_A - x_B)^2, \qquad \text{(XII, 3—5)}$$

a fost propusă de Gordy [3].

---

[1] R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, „Quantum Chemistry", New York, London, 1959, p. 74.

[2] L. Pauling, op. cit., p. 98.

[3] W. Gordy, W. O. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24, 439 (1956).

TABLOUL XII—9

Proporția ionică dintr-o legătură chimică în funcție de electronegativitate

$x_A - x_B$	Proporția ionică în %	$x_A - x_B$	Proporția ionică în %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	3,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Pentru exemplificare să evaluăm proporția ionică din legătura H — Cl, în care $x_H = 2$, $x_{Cl} = 3$. Diferența $x_A - x_C$ fiind egală cu unitatea din tabloul XII — 9 rezultă o proporție ionică de 22%. Repetînd operația pentru legătura K — Cl (în stare gazoasă) pentru care $x_K = 0{,}8$, $x_{Cl} = 3$, rezultă o proporție cu mult mai mare, de 70%, așa cum era de așteptat. Aplicînd formula lui Gordy, se găsesc rezultate ceva mai mici.

Să menționăm că au fost propuse și alte scale pentru electronegativitate [1]. Scala propusă de Pauling rămîne însă cea mai completă.

Am considerat mai sus numai energiile și electronegativitățile legăturilor simple. Să considerăm acum și legăturile multiple (duble, triple). În tabloul XII — 10 sînt date energiile de legătură [2] pentru mai multe legături multiple. Ele se obțin prin aceleași metode experimentale ca și pentru legăturile simple.

TABLOUL XII—10

Energiile de legătură ale legăturilor multiple în kcal/mol^{-1}

Legătura	Energia de legătură	Observații
C = C	147	
N = N	100	în azoizopropen
O = O	96	
C = N	147	în *n*-butilizobutilidenamină
C = O	164	în formaldehidă
	171	în alte aldehide
	174	în cetone
C = S	114	
C ≡ C	194	
N ≡ N	226	
C ≡ N	207	în HCN
	213	în alte cianuri

[1] A se vedea: R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 73; C. A. Coulson, „Valence", Oxford, 1950, p. 132 și următoarea.
[2] L. Pauling, op. cit., p. 189.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizînd datele din tablourile XII — 6 şi XII — 10, să urmărim variaţia ponderii ionice la trecerea de la legăturile simple la legăturile multiple. Să comparăm în acest scop legăturile C—O şi C = O şi să evaluăm pentru fiecare, energia de rezonanţă Δ definită prin ecuaţia (XII, 3 — 1). Obţinem :

$D(C-O)$	84	$D(C=O)$	164—174
$\frac{1}{2}[D(C-C)+D(O-O)]$	58	$\frac{1}{2}[D(C=C)+D(O=O)]$	122
Δ	26	Δ	42—52

Energia de rezonanţă Δ datorată caracterului parţial ionic este deci de două ori mare pentru legătura dublă C = O decît pentru cea simplă C—O.

Potrivit ecuaţiei (XII, 3 — 2) diferenţa dintre electronegativităţi $x_A - x_B \sim 1$ pentru legătura C—O şi aproximativ 1,4 pentru C = O. La aceste valori corespund ponderile ionice (tabloul XII — 9) 22% şi 39% : prin trecerea de la legătura simplă la legături multiple ponderea ionică din legături creşte.

În trecerea de la dubla la tripla legătură, un caz interesant prezintă molecula de azot N ≡ N. Din tablourile XII — 6 şi XII — 10 rezultă că diferenţa dintre energiile legăturilor N = N şi N — N (62 kcal) este perfect comparabilă cu diferenţa dintre energiile legăturilor C = C şi C — C (65 kcal) şi legăturile O = O şi O — O (63 kcal). Ne-am aştepta ca această regularitate să se păstreze şi la trecerea de la N = N la N ≡ N, adică diferenţa dintre energiile acestor legături să fie apropiată de diferenţa dintre energiile legăturilor C = C şi C ≡ C (47 kcal). Energia legăturii N ≡ N ar urma astfel să ajungă la 147 kcal/mol. În realitate ea este de 226 kcal/mol, deci cu 79 kcal mai mare. Acestui important surplus de energie îşi datorează molecula de azot remarcabila sa stabilitate.

La determinarea structurilor de rezonanţă, pentru molecule formate din mai mulţi atomi, este necesară respectarea aranjamentului nucleelor care trebuie să se păstreze în decursul rezonanţei electronice. Această condiţie este îndeplinită de structurile de rezonanţă Kekulé din molecula de benzen :

precum şi de structurile de rezonanţă din naftalină, antracen, fenantren etc... Utilizînd datele din tablourile XII — 6 şi XII — 10 şi cunoscînd energiile de formare se pot deduce energiile de rezonanţă.

Spre exemplu, energia de formare a benzenului gazos este de 1 323 kcal/mol. Din suma energiilor de legătură pentru structura Kekulé (fără interacţii între legături) :

$$6\ C{-}H + 3\ C{-}C + 3\ C = C$$

rezultă 1 283 kcal/mol. Diferenţa, 40 kcal/mol, reprezintă energia de rezonanţă. Energii de rezonanţă cu mult mai mari se găsesc pentru naftalină, 75 kcal/mol, antracen, 105 kcal/mol şi fenantren 110 kcal/mol.

4. DISTANȚE INTERATOMICE ÎN COMBINAȚII COVALENTE. RAZE COVALENTE

Distanțele interatomice din combinațiile covalente — lungimile legăturilor — oglindesc proprietăți importante ale moleculelor. Pentru determinarea lor au fost dezvoltate și perfecționate mai multe metode experimentale: difracția razelor Roentgen, difracția electronilor, spectroscopia optică, spectroscopia de microunde.

Valorile găsite pentru distanța dintre doi atomi A, B legați printr-o legătură covalentă (simplă, dublă, ...) sînt aproape independente de edificiul molecular în care se găsește această legătură; de aici posibilitatea de a atribui o valoare constantă lungimii de legătură A — B, independentă de molecula în care s-ar găsi. Datele din tabloul XII — 11 ilustrează invariabilitatea distanțelor interatomice [1], a lungimii de legătură. Lungimile de legătură covalentă se comportă aditiv: lungimea legăturii covalente A — B este egală cu media aritmetică a lungimilor de legătură A — A și B — B. Spre exemplu, lungimea legăturii simple C — Cl poate fi obținută din lungimile legăturilor C — C (1,542 Å) și Cl — Cl (1,988 Å). Se găsește: 1,765 Å în perfect acord cu lungimea reală: 1,766 Å.

TABLOUL XII—11

Lungimile de legătură simplă, C—C

Substanța	Distanța C—C în Å
Diamant	1,542
Etan	1,533
Propan	1,54
n-Butan	1,534
Neopentan	1,54
n-Heptan	1,532
Ciclohexan	1,53
Ciclobuten	1,568

Regula aditivității permite să se stabilească *raze atomice covalente*, care reprezintă semilungimi de legătură dintre atomi identici. În tabloul XII — 12 sînt date atît semilungimile de legătură cît și razele covalente atribuite. Acestea sînt astfel alese ca suma lor să reprezinte lungimea medie de legătură în molecule și cristale la temperatura ordinară.

Lungimea legăturii de hidrogen depinde, mai mult decît la alți atomi, de natura partenerului de combinație, variind între 0,58 și 0,64 Å. Valoarea medie a razei sale covalente este 0,30 Å.

Dacă se utilizează datele din tabloul XII — 12 pentru evaluarea lungimilor de legătură dintre atomi diferiți A, B prin simpla însumare a razelor lor covalente, rezultă lungimi prea mari. Spre exemplu, pentru legătura C—O se obține o lungime de 1,512 Å, în timp ce măsurătorile experimentale conduc la o lungime de numai 1,43 Å. Această abatere de la aditivitate a fost atribuită de Schomaker și Stevenson [2] caracterului parțial ionic al legăturilor dintre atomii diferiți. Pentru a obține rezultate exacte, suma razelor covalente trebuie corectată cu cantitatea $-|c|x_A - x_B|$, unde $|x_A - x_B|$ reprezintă valoarea absolută a diferenței dintre electronegativitățile celor doi atomi. Lungimea $L(A - B)$ a legăturii dintre atomii A, B este astfel dată de relația:

$$L(A - B) = r_A + r_B - c|x_A - x_B|, \qquad (XII, 4-1)$$

[1] Linus Pauling, op. cit., p. 222.
R. Daudel, R. Lefebre, C. Moser, op. cit., p. 120, 123.
[2] V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 37 (1941).

TABLOUL XII—12

Razele atomice covalente

Legătura	Semidistanța în Å	Raza covalentă atribuită în Å	Legătura	Semidistanța în Å	Raza covalentă atribuită în Å
C —C	0,772	0,772	Sb —Sb	1,43	1,41
C =C	0,667	0,667	Sb =Sb	1,31	1,31
C ≡C	0,603	0,603	O —O	0,74	0,74
Si —Si	1,17	1,17	O =O	0,62	0,62
Si =Si	1,07	1,07	O ≡O	0,55	0,55
Si ≡Si	1,00	1,00	S —S(g)	1,04	1,04
Ge —Ge	1,22	1,22	S =S	0,94	0,94
Ge =Ge	1,12	1,12	S ≡S	0,87	0,87
Sn —Sn	1,40	1,40	Se —Se(α)	1,17	1,17
Sn =Sn	1,30	1,30	Se =Se	1,07	1,07
N —N	0,74	0,74	Te —Te	1,38	1,37
N =N	0,62	0,62	Te =Te	1,27	1,27
N ≡N	0,55	0,55	F —F(g)	0,718	0,72
P —P(g)	1,10	1,10	F =F	0,60	0,60
P =P	1,00	1,00	Cl —Cl(g)	0,994	0,99
P ≡P	0,93	0,93	Br —Br(g)	1,140	1,14
As —As(g)	1,22	1,21	I —I(g)	1,333	1,33
As =As	1,11	1,11			

în care r_A, r_B sînt razele covalente corespunzătoare. Constanta lui Schomaker și Stevenson are următoarele valori : 0,08 pentru legăturile la care ia parte un atom de pe prima linie din clasificarea periodică a elementelor (sau doi asemenea atomi) ; 0,06 pentru legături dintre Si, P, sau S și un atom mai electronegativ (altul decît de pe linia întîi din clasificarea periodică) ; 0,04 pentru legături dintre Ge, As sau Se și un atom mai electronegativ (dar nu de pe prima linie) ; 0,02 pentru legături dintre Sn, Sb și Te și un atom mai electronegativ (nu însă de pe prima linie).

TABLOUL XII—13

Lungimi de legătură între atomi diferiți

Legătura	Lungimea legăturii, în Å	
	calc.	experim.
C —N	1,47	1,47
C —O	1,43	1,43
C —F	1,37	1,385
C —Si	1,88	1,87
N —Cl	1,73	1,73
F —Cl	1,63	1,63
O —F	1,42	1,42

Tabloul XII — 13 permite compararea lungimilor de legătură calculate după ecuația (XII, 4 — 1) cu cele găsite experimental. Concordanța dintre ele este foarte bună.

Dublele legături sînt cu 0,21 Å iar triplele legături cu 0,34 Å mai scurte decît legăturile simple. La sisteme cu duble legături conjugate, experiența arată că legătura C — C se reduce la 1,504 Å.

În benzen, după formularea curentă, molecula ar trebui să conțină trei duble legături C = C și trei legături simple C — C. Experiența arată însă că toate legăturile din molecula de benzen au aceeași lungime : 1,397 Å. Rezonanța dintre cele două structuri principale Kekulé imprimă fiecărei legături 50% caracter de dublă legătură și 50% caracter de legătură

simplă. Dispunem astfel de trei date experimentale pe care le putem utiliza pentru a reprezenta lungimea de legătură din hidrocarburi în funcție de numărul de legături : lungimea legăturii simple C — C (1,504 Å), a dublei legături C = C (1,334 Å) și a legăturii benzenice cu 50% caracter de dublă legătură (1,397). Purtînd în abscise numărul (indicele) de legătură și în ordonate lungimile legăturilor se obține curba din figura XII — 7. Un al patrulea punct de pe curbă corespunde lungimii legăturii din grafit : 1,42 Å.

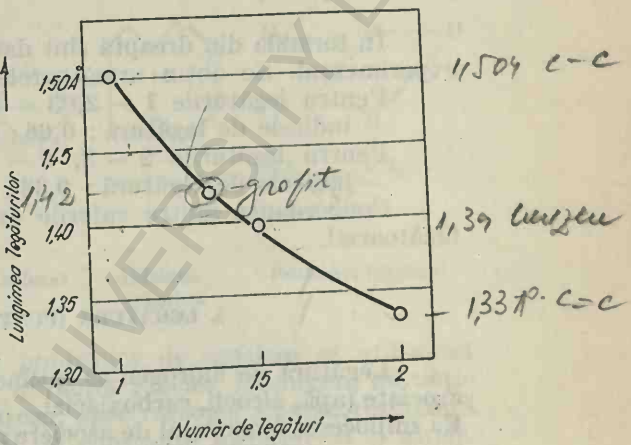


Fig. XII—7. — Lungimea legăturii în funcție de indicele de legătură.

Curba poate fi redată satisfăcător de ecuația [1] :

$$L_n = L_1 - (L_1 - L_2)\frac{1{,}84\,(n-1)}{0{,}84\,n + 0{,}16}, \qquad \text{(XII, 4—2)}$$

în care L_n este lungimea de legătură de tip intermediar, L_1 și L_2 aceea a legăturii simple respectiv duble iar n numărul (indicele) de legătură. Tabloul XII — 14, întocmit prin aplicarea ecuației (XII, 4 — 2), permite determinarea indicelui de legătură n dacă se cunoaște lungimea L_n.

TABLOUL XII—14

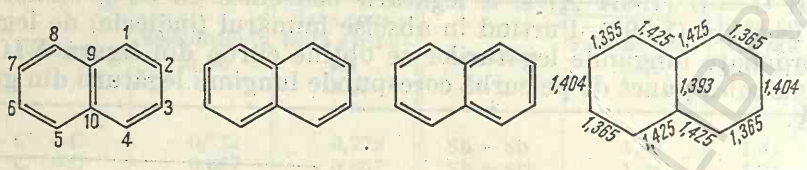
Legăturile carbon-carbon și indicii de legătură.
$L_1 - L_2 = 0{,}17$ Å

Indice de legătură	L_n, în Å	Indice de legătură	L_n, în Å
1,00	1,504	1,60	1,38
1,10	1,475	1,70	1,367
1,20	1,450	1,80	1,355
1,30	1,429	1,90	1,344
1,40	1,410	2,00	1,334
1,50	1,394		

[1] Linus Pauling, op. cit., p. 235.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizînd datele din tabloul XII — 14 să calculăm indicii de legătură și să-i comparăm cu cei rezultați din cele trei structuri de rezonanță Kekulé ale naftalinei :



În formula din dreapta sînt date lungimile de legătură determinate experimental. Se obțin următoarele rezultate :

Pentru legăturile 1 — 2, 3 — 4, 5— 6, 7— 8 :

— indicele de legătură : 0,66 ; calculat 0,70

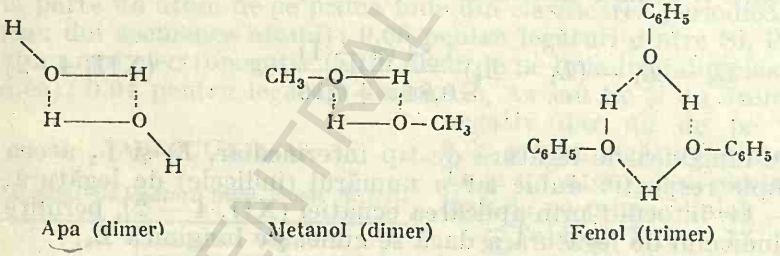
Pentru legăturile 2 — 3, 6 — 7, 9 — 10, 1 — 9, 8— 9 :

— indicele de legătură : 0,33 ; calculat 0,30 — 0,45.

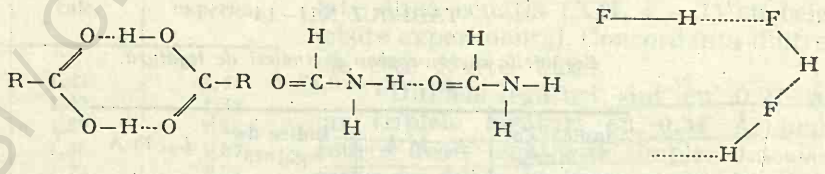
Concordanța dintre valorile experimentale și calculate este satisfăcătoare.

5. LEGĂTURA (PUNTEA) DE HIDROGEN

Legătura de hidrogen se întîlnește frecvent în așa-numitele lichide asociate (apă, alcooli, carboxiacizi, ...), precum și în numeroase cristale [1]. Ea mijlocește fenomenul de asociere a moleculelor pentru a forma dimeri, trimeri..., polimeri. Exemplele următoare ilustrează noua legătură :



Apa (dimer) Metanol (dimer) Fenol (trimer)



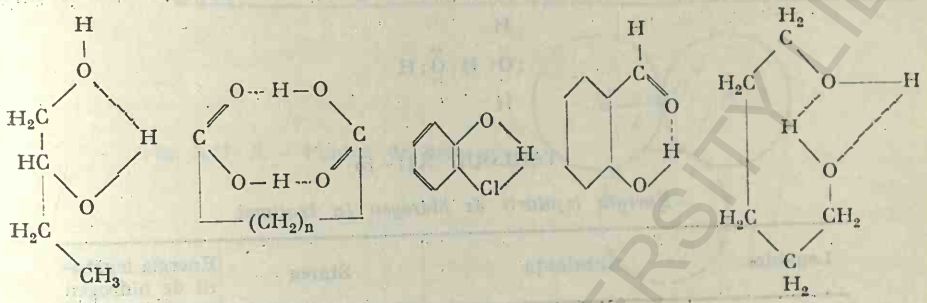
Acid carboxilic (dimer) Formamida (dimer) Acid fluorhidric (polimer)

[1]) Prezentări complete ale legăturii de hidrogen : D. Hadzi și H. W. Thomson, ,,Hydrogen Bonding", New York, London, Paris. Sînt redate lucrările prezentate la Simpozionul ținut la Lyubliana între 29 iulie—3 august 1957.
G. C. Pimental, A. L. McClellan, ,,The Hydrogen Bond", San Francisco, London, 1960.
C. D. Nenițescu, ,,Chimie organică", vol. I, București, 1960, 763.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre deosebire de legăturile covalente, legăturile de hidrogen au fost reprezentate prin liniile punctate. Produşii de asociere pot constitui cicluri (apă, fenol ...) sau lanţuri (formamida, fibrele poliamidice...).

Legăturile de hidrogen pot fi *intermoleculare*, ca în exemplele precedente, sau *intramoleculare* cînd au loc în interiorul aceleiaşi molecule, ca în exemplele următoare:



1,2 Butandiol — Acizi bibazici — *o*-Clorfenol — Aldehidă salicilică — Pentametilenglicol

Pentru stabilirea constituţiei produşilor de asociere se utilizează numeroase metode fizico-chimice: difracţia razelor Roentgen, difracţie de electroni, spectroscopie de infraroşu, spectroscopie Raman, rezonanţă paramagnetică nucleară, măsurători de constante dieclectrice şi altele. Aceste metode vor fi considerate în cadrul studiului relaţiilor dintre structura şi proprietăţile moleculelor. Aici ne vom opri numai asupra proprietăţilor generale şi formulării legăturii de hidrogen.

Legătura de hidrogen este în general mai lungă decît legătura covalentă corespunzătoare. Astfel în $(HF)_6$ gazos, studii de difracţie electronică au condus la următoarele date [1]:

Pentru legătura F—H: 1,00 Å; pentru F—H ··· F: 2,55 Å; rezultă pentru legătura H ··· F: 1,55 Å.

Rezultate comparabile se obţin pentru legătura H ··· O din apă, alcooli şi acizi carboxilici:

Apă (gheaţă) [2]: pentru legătura O—H: 1,01 Å; pentru O—H ··· O: 2,76 Å; —„— —„— H ··· O: 1,75 Å;

Metanol (crist) [3]: —„— —„— O—H: 1,01 Å; —„— O—H ··· O: 2,66 Å; —„— —„— H ··· O: 1,65 Å;

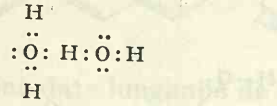
Acid formic (gaz) [4]: —„— —„— O—H: 1,07 Å; —„— O—H ··· O: 2,73 Å; —„— —„— H ··· O: 1,66 Å.

---

[1] L. Pauling, op. cit., p. 461—473.
[2] J. Barriol, „La constitution des molécules", Paris, 1958, p. 219.
[3] G. Pimental, A. L. McClellan, op. cit., p. 86, 211—315, 350.
[4] H. Mohler, op. cit., p. 137.

Energia legăturii de hidrogen este mică (între 2 şi 10 kcal/mol) cu excepţia legăturii F—H ··· F⁻[1]). În tabloul XII — 15 sînt date, pentru exemplificare, energiile medii ale principalelor legături de hidrogen [2.3) di : p. 215] Deşi slabă, legătura de hidrogen joacă un rol important în reacţii care au loc la temperatura obişnuită şi îndeosebi în procese fiziologice.

Într-un timp s-a atribuit legăturii de hidrogen caracter covalent iar moleculelor asociate de apă, spre exemplu, formularea :

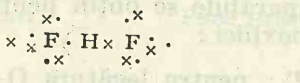


TABLOUL XII—15

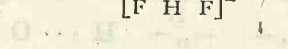
Energia legăturii de hidrogen în kcal/mol

Legătura	Substanţa	Starea	Energia legăturii de hidrogen
O—H ··· O	Apa	gaz	4,4—5,0
	,,	gheaţă	6,1
	Metanol	gaz (40—150°C)	5,0
	Etanol	gaz (40—120°C)	4,0
	Acid formic	gaz (20—150°C)	7,0
	Acid acetic	gaz	7,0
	Acid acetic în CCl_4		5,38
O—H ··· Cl	Acid clorbenzoic în C_6H_6		4,3
N—H ··· N	Amoniac	cristal	1,30
C—H ··· N	Acid cianhidric	gaz	3,28
F—H ··· F	Acid fluorhidric	gaz	6,8
F—H ··· F	KHF_2	cristal	23,0

în care atomului de hidrogen îi revin două legături covalente. A trebuit să se admită însă că atomul de hidrogen nu poate forma decît o singură legătură covalentă. Structura electronică a ionului FHF^- poate fi reprezentată prin formula :



care, utilizînd liniuţa de valenţă, devine :



În realitate, formarea legăturii de hidrogen este datorată, în mare măsură, unor forţe ionice [2]. Astfel, pentru formarea complexului stabil $[FHF]^-$ protonul de hidrogen, în care sarcina electrică pozitivă este concentrată pe o suprafaţă foarte redusă, atrage un anion F^- pînă la distanţa internucleară de echilibru, egală cu raza anionului (fig. XII — 8).

[1]) J. W. Linnett, op. cit., p. 118.
[2]) Linus Pauling, op. cit., p. 450.

și în mod asemănător atrage al doilea anion F^-. Al treilea anion nu se mai poate apropia de proton, fiind împiedicat prin contactul cu ceilalți doi anioni. În legătura de hidrogen prin interacții electrostatice, protonul de hidrogen creează o punte între doi anioni, de unde și denumirea de „punte de hidrogen" care s-a dat acestei legături. De observat că în puntea de hidrogen indicele de coordinație al hidrogenului este totdeauna egal cu doi.

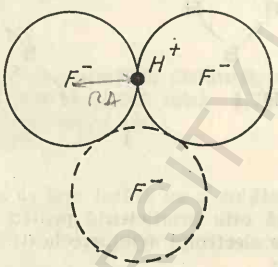
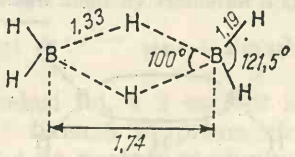


Fig. XII—8. — Puntea de hidrogen.

Teoria electrostatică a legăturii de hidrogen a fost dezvoltată de Bauer și Magat [1]. Se pun în evidență caracterul pronunțat ionic al legăturii H ··· X și intensificarea sa cu creșterea numărului de electroni liberi (neparticipanți) din stratul de valență al atomului X. Se explică astfel faptul că energia legăturii de hidrogen variază în ordinea : H ··· N și H ··· O H ··· F (tabloul XII — 15). Într-adevăr, în amoniac atomul de azot are numai 2 electroni liberi pe cînd atomul de oxigen are, în apă, 4 asemenea electroni iar fluorul, șase, în HF. Electronegativitățile atomilor favorizează la rîndul lor formarea legăturii de hidrogen : legătura H ··· F are o energie de legătură vizibil superioară energiei de legătură H ··· Cl (tabloul XII — 15), deși anionii au același număr de electroni neparticipanți.

Structuri cu punți de hidrogen prezintă și compușii hidrogenați ai borului, aluminiului, galiului, beriliului. O importanță deosebită prezintă hidrurile de bor — boranii — a căror formulare electronică ridică mari dificultăți. Se cunosc mai mulți borani stabili : B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, B_9H_5, $B_{10}H_{14}$. Sînt în general compuși cu deficiență de electroni, însușire care face formularea lor dificilă.

S-a crezut multă vreme că diboranul B_2H_6 are structura etanului C_2H_6. Numărul electronilor necesari pentru constituirea legăturilor covalente normale dintr-o asemenea structură fiind insuficient, s-a sugerat că perechi de electroni revin numai legăturii B — B și la patru legături B — H iar celelalte două legături B — H sînt monoelectronice [2]. S-a demonstrat însă, prin mai multe metode experimentale, că diboranul posedă următoarea configurație cu punți [3] :

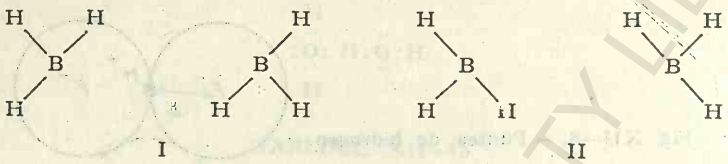


[1]) J. Barriol, op. cit., p. 221 și următoare.
[2]) N. V. Sidgwick, „The Electronic Theory of Valency", Oxford, 1927, p. 103.
[3]) C. A. Coulson, op. cit., p. 320.
G. C. Pimental, A. L. McClellan, op. cit., p. 204.

Cele două grupe terminale BH_2 se află în același plan iar atomii centrali de hidrogen sînt așezați simetric deasupra și sub acest plan.

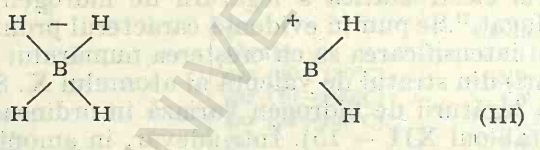
Deoarece atomii de bor și hidrogen au electronegativități foarte apropiate (tabloul XII—8), o atracție electrostatică între atomii de bor și atomii de hidrogen din punți este exclusă. Asemănarea dintre punțile de hidrogen și B—H—B este deci numai formală. În formula precedentă punțile bor-hidrogen au fost reprezentate prin linii punctate.

Structura diboranului poate fi explicată prin două structuri covalente (I și II) în rezonanță, din care rezultă molecula simetrică:



I II

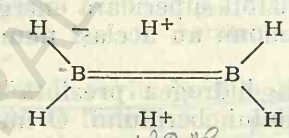
Sîrkin și Diatkina [1]) au arătat însă că această explicație nu este acceptabilă deoarece energia de rezonanță este insuficientă pentru a compensa unghiurile nefavorabile de valență și repulsia dintre electronii neimperecheați. O contribuție mai largă la rezonanță aduc structurile ionice (III):



(III)

dar unghiurile de valență sînt nefavorabile acestor structuri.

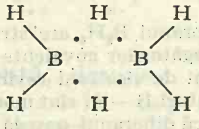
Pe baza asemănării dintre spectrele de absorbție în ultraviolet ale etilenei și diboranului Pitzer [2]) a propus o structură în care cei doi protoni din punte sînt prinși într-o dublă legătură (IV)



(IV)

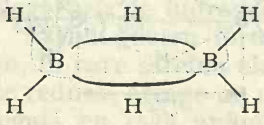
constituind așa-numita *dublă legătură protonată*. Dar distanța B — B, de 1,77 Å, este prea mare pentru o dublă legătură covalentă.

O reprezentare adecvată ar putea fi următoarea (V):



(V)

Longuet-Higgins [3]) a propus o formulare cu două *legături tricentrice* (VI):

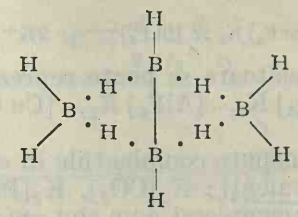


(VI)

[1]) Y. K. Sîrkin, M. E. Diatkina, *Acta Physicochim. URSS*, **14**, 547 (1941).
[2]) K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1126 (1945).
[3]) C. A. Coulson, op. cit., p. 323.

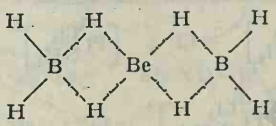
BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această reprezentare este echivalentă cu dubla legătură protonată propusă de Pitzer. Să mai menționăm structura tetraboranului B_4H_{10}, cu patru legături tricentrice:



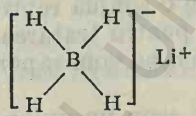
Distanțele legăturilor exterioare și interioare B—H nu diferă de distanțele corespunzătoare din molecula diboranului. Legătura B — B este însă ceva mai mică: 1,73 Å. Boranii superiori [1]), deși au structuri mai complicate, nu ridică probleme noi.

Dintre hidrurile altor elemente menționăm BeB_2H_4:



hidrură a cărei structură a fost stabilită prin difracție de electroni.

Trecînd la elementele alcaline, se obține compusul:



care formează o rețea ionică, constituită din ionii $[BH_4]^-$ și Li^+.

6. LEGĂTURA COORDINATIVĂ

Extinzînd teoria legăturii ionice la formarea combinațiilor complexe Kossel [2] încearcă să explice natura legăturii coordinative. Deși nu răspunde la multe cerințe experimentale, teoria lui Kossel poate coordona, cu ajutorul unor mijloace teoretice simple, parte din însușirile combinațiilor complexe. De aceea, o vom prezenta pe scurt în cele ce urmează, considerînd procesul de formare atît al anionilor cît și al cationilor complecși.

La formarea unui anion complex, cum este $[Si\,F_6]^{--}$ în a cărui sferă interioară iau loc ioni negativi monovalenți, se succed următoarele procese:

— Formarea ionului Si^{++++} și a 4 ioni F^-, după schemele date în § XII, 1.

— Formarea, în același fel, a 2 cationi K^+ și 2 anioni F^-.

— Cationul Si^{++++} fixează în prima sferă, prin *atracție electrostatică*, cei 6 ioni F^- pentru a da naștere anionului $[Si\,F_6]^{--}$; cei doi cationi

[1]) O tratare completă: Linus Pauling, op. cit., p. 370—378.
[2]) W. Kossel, *Ann. Phys.*, **49**, 330 (1916).

K^+ rămîn în sfera a doua : $[SiF_6]K_2$. În medii disociante, complexul se desface electrolitic după ecuaţia :

$$[SiF_6]K_2 \rightleftarrows [SiF_6]^{--} + 2K^+ .$$

Prin procese asemănătoare se poate reprezenta formarea combinaţiilor : $[SbF_6]K$, $[PtCl_6]K_2$, $[AlF_6]K_3$, $[CuCl_4]K_2$, $[Cu(I)Cl_3]K_2$, $[AuCl_3]K$ etc....

În mod analog pot fi concepute combinaţiile în care atomul central coordonează ioni negativi bivalenţi : $K_2[CO_3]$, $K_3[PO_4]$, $K_2[SO_4]$, $K[ClO_4]$.

Formarea cationilor complecşi, cum sînt amoniacatele $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, este explicată admiţînd că azotul din NH_3 are 3 sarcini negative provenite de la cei 3 atomi de hidrogen. Prin aceasta, amoniacul poate uşor substitui un ion negativ, cu o singură sarcină din prima sferă a unui anion complex. Spre exemplu :

$$[PtCl_6]^{--} + NH_3 \rightarrow \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right]^- + Cl^- ; \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right]^- + NH_3 \rightarrow \left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right] + Cl^-$$

$$\left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right] + NH_3 \rightarrow \left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^+ + Cl^- ; \quad \text{etc} \ldots \left[Pt\begin{matrix}Cl\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++} +$$

$$+ NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_6]^{++++} + Cl^- .$$

Aceste scheme nu constituie în realitate o explicaţie a procesului de formare a cationilor complecşi ci o simplă reprezentare globală a observaţiilor experimentale. De aceea, pentru tratarea cantitativă a legăturii coordinative după teoria lui Kossel, ne vom raporta, în cele ce urmează numai la anioni complecşi.

Să considerăm în acest scop un anion complex de forma generală $MeX_z^{(m-nz)-}$ în care un atom central Me de valenţă m coordonează z grupe (sau liganzi) de valenţă n fiecare. Energia de atracţie electrostatică E_a care însoţeşte formarea anioniului din cationul Me^{m+} şi cei z anioni X^{n-} este dată de relaţia :

$$E_a = -\frac{z\,m\,n\,e^2}{r_1 + r_2}, \qquad \text{(XII, 6 — 1)}$$

în care r_1 şi r_2 sînt razele celor doi ioni. S-a presupus că ionii Me^{m+} şi X^{n-}, ambii de formă sferică, sînt în contact. Energia de formare E a ionului complex rezultă din însumarea energiei de atracţie E_a şi energiei de repulsie E_r, provenită din respingerea electrostatică a anionilor X^{n-} din prima sferă. Indicele de coordinaţie z şi distribuţia în spaţiu a grupelor X^{n-} în jurul atomului central Me^{m+} sînt condiţionate de cerinţe energetice : se realizează structurile însoţite de pierderea maximă de energie. Energia de atracţie E_a fiind în general dată de ecuaţia (XII, 6 — 1), pentru evaluarea energiei E urmează să calculăm energia de repulsie E_r pentru diferiţi indici de coordinaţie z şi pentru diferite structuri ale anionului complex şi să formăm apoi sumele $E_a + E_r$: diminuţia cea mai mare de energie corespunde complexului stabil.

Pentru exemplificarea acestui procedeu vom considera cazurile $z = 2, 4, 6, 8$. Pentru indicii de coordinaţie impari vom utiliza numai rezultatele fără a repeta metoda de calcul.

În cazul $z = 2$, reprezentat în figura XII—9, energia de repulsie E_r este dată de expresia :

$$E_r = \frac{n^2}{2} \frac{e^2}{r_1 + r_2},$$

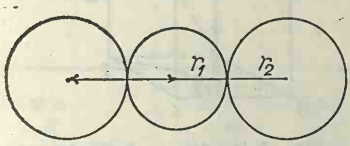


Fig. XII—9. — Indicele de coordinație 2.

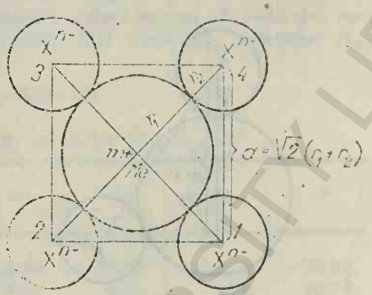


Fig.XII—10. — Indicele de coordinație 4. Structura plană.

iar energia E ia valoarea :

$$E = E_a + E_r = -n\left(zm - \frac{n}{2}\right)\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Structura este stabilă dacă $zm > \frac{n}{2}$, cînd predomină energia de atracție dintre atomul central și grupele coordonate.

Cînd $z = 4$, condiția este îndeplinită de două structuri : una în care grupele coordonate sînt așezate la vîrfurile unui pătrat, ca în figura XII—10, sau la vîrfurile unui tetraedru, figura XII—11, în al cărui centru se află atomul Me^{m+}. În structura plană se obține :

$$E_r = \left(4\frac{n^2}{\sqrt{2}} + 2\frac{n^2}{2}\right)\frac{e^2}{r_1 + r_2} = n^2(2\sqrt{2} + 1)\frac{e^2}{r_1 + r_2} = 3{,}828\, n^2 \frac{e^2}{r_1 + r_2},$$

iar pentru energia E :

$$E = -n\,(zm - 3{,}828\, n)\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Pentru structura tetraedrică se știe că raza sferei circumscrise R este legată de latura s a tetraedrului prin relația :

$$R = \frac{\sqrt{6}}{4}\, s; \quad s = \frac{4}{\sqrt{6}}(r_1 + r_2) = \frac{2\sqrt{6}}{3}(r_1 + r_2).$$

Valoarea energiei de repulsie este dată de suma :

$$E_r = \frac{n^2}{s} + \frac{2n^2}{s} + \frac{3n^3}{s} = \frac{3n^2}{2\sqrt{6}}(1 + 2 + 3)\frac{e^2}{r_1 + r_2} = \frac{9}{\sqrt{6}}\, n^2 \frac{e^2}{r_1 + r_2} =$$

$$= 3{,}674\, n^2 \frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia E ia atunci valoarea:

$$E = -n\,(zm - 3{,}674\,n)\,\frac{e^2}{r_1 + r_2},$$

foarte apropiată de cea care revine structurii plane.

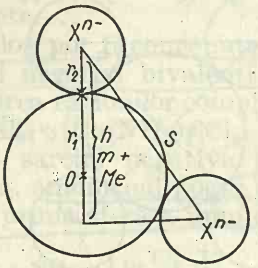


Fig. XII—11. — Indicele de coordinație 4. Structura tetraedrică.

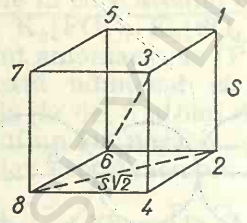


Fig. XII—12. — Indicele de coordinație 8.

Pentru $z = 6$, vom examina numai structura octaedrică. Energia de repulsie se obține atunci ușor adăugînd la energia de repulsie a structurii plane pentru $z = 4$, de două ori cantitatea $\frac{4}{\sqrt{2}}\,n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}$ și odată cantitatea $\frac{n^2}{2}\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}$, ceea ce se poate deduce ușor cu ajutorul figurii XII — 10. Rezultă astfel:

$$E_r = \left(1 + 2\sqrt{2} + 2\,\frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}\right) n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2} = \left(\frac{3}{2} + 6\sqrt{2}\right) n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2} =$$

$$= 9{,}99\,n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Energia E ia deci valoarea:

$$E = -\,n\,(zm - 9{,}99\,n)\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

În sfîrșit, pentru $z = 8$, anionii X^{n-} ocupă colțurile unui cub în al cărui centru este așezat atomul Me^{m+}. Din figura XII — 12 rezultă că diagonala cubului este egală cu $2(r_1 + r_2)$ iar diagonala unei fețe $s\sqrt{2}$, s fiind muchia cubului. Pentru aceasta din urmă putem scrie consecutiv:

$$4\,(r_1 + r_2)^2 = s^2 + 2\,s^2 = 3\,s^2;\quad s = \frac{2}{\sqrt{3}}\,(r_1 + r_2).$$

Diagonala feței ia valoarea:

$$s\sqrt{2} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}\,(r_1 + r_2).$$

Pentru energia de repulsie putem scrie:

$$E_r = 12\,n^2\,\frac{e^2}{s} + \frac{12\,n}{\sqrt{2}}\,\frac{2\,e^2}{s} + \frac{4}{2}\,n\,\frac{2\cdot e^2}{r_1 + r_2} = (6\sqrt{2} + 3\sqrt{2}\,\sqrt{3} + 2) \times n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2} =$$

$$= 19{,}74\,n^2\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energiei E îi revine valoarea :

$$E = -n(zm - 19{,}74\, n)\,\frac{e^2}{r_1 + r_2}.$$

Să aplicăm aceste rezultate la formarea ionului $(PtCl_6)^{--}$ în care $m = 4$ și $n = 1$. S-a întocmit în acest scop tabloul XII — 16 în care pentru valori întregi ale indicelui de coordinație, cuprinse între 2 și 8 sînt redați factorii numerici din expresiile energiilor E_a, $E_r(R)$

TABLOUL XII—16

Factorii numerici din expresiile energiilor E_a, E_r și E

z	2	3	4	5	6	8
$-zmn$	−8,00	−12,00	−16,00	−20,00	−24,00	−32,00
R	0,50	1,73	3,67	6,88	9,99	19,74
$-(zmn-R)$	−7,50	−10,27	−12,33	−13,22	−14,01	−12,26

și E. Rezultă astfel că structura cea mai stabilă, cu cea mai mare probabilitate de realizare, este cea octaedrică, corespunzătoare indicelui de coordinație egal cu șase.

Indicele de coordinație al structurilor stabile depinde firește de valența m a cationului central. Spre a pune în evidență acest fapt s-a întocmit tabloul XII — 17, pentru anioni X^- monovalenți ($n = 1$). Structurile stabile sînt scrise înclinat. Ele concordă, în linii generale, cu datele experimentale.

TABLOUL XII—17

Factorii numerici din expresiile energiilor E_a, E_r și E în funcție de m

	z	1	2	3	4	5	6	8
m 1	$-zmn$	−1,00	−2,00	−3,00	−4,00			
	R	0,00	0,50	1,73	3,67			
	$-(zmn-R)$	−1,00	*−1,50*	−1,27	−0,33			
2	$-Zmn$		−4,00	−6,00	−8,00	−10,00	−12,00	
	R		0,50	1,73	3,67	6,88	9,99	
	$-(zmn-R)$		−3,50	*−4,27*	*−4,33*	3,12	−2,01	
3	$-zmn$			−9,00	−12,00	−15,00	−18,00	−24,00
	R			1,73	3,67	6,88	9,99	19,74
	$-(zmn-R)$			−1,27	*−8,33*	*−8,12*	*−8,01*	−4,26
4	$-zmn$				−16,00	−20,00	−24,00	−32,00
	R				3,67	6,88	9,99	19,74
	$-(zmn-R)$				−12,33	−13,12	*−14,07*	−12,26

Teoria lui Kossel a fost dezvoltată de Magnus [1] și extinsă la amoniacate și hidrați, ca $[Pt(NH_2)_6]Cl_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Zn(H_2O)_6]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cu(H_2O)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ etc. Liganzii NH_3, H_2O — sînt dipoli care, în stare gazoasă, au respectiv momentele : 1,52 și 1,84 Debye. După Magnus cationii complecși corespunzători, $[Pt(NH_3)_6]^{++++}$,... $[Cu(NH_3)_4]^{++}$, $[Zn(H_2O)_6]^{++}$..., iau naștere prin atracția electrostatică dintre cationii centrali Pt^{++++}..., Cu^{++}, Zn^{++}... și dipolii ai căror purtători sînt liganzii NH_3 și H_2O.

[1] A. MAGNUS, *Z. anorg. allg. Chem.*, **124**, 289 (1922).
A se vedea A. H. HARTMANN, „Theorie der chemischen Bindung", Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1954, p. 221.

În cationii complecși, legătura coordinativă apare astfel ca interacție ion-dipol.

Pentru evaluarea energiei de legătură să considerăm sistemul din figura XII — 13 format dintr-un cation central de sarcină *me* și doi dipoli de sarcină *ne* fiecare și de lungimi *d* așezați așa ca energia lor potențială să fie minimă. Energia de atracție a sistemului pentru un singur dipol E_1, ia valoarea:

$$E_1 = n\,m\,e^2 \left(\frac{1}{r_1 + r_2 + \frac{d}{2}} - \frac{1}{r_1 + r_2 - \frac{d}{2}} \right),$$

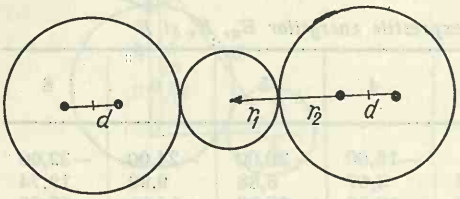


Fig. XII—13. — Sistem ion-dipol. Indice de coordinație 2.

r_1 și r_2 fiind raza cationului central respectiv a ligandului, ambii presupuși sferici. Aducînd la același numitor și neglijînd $\frac{d^2}{4}$ față de $(r_1 + r_2)^2$, rezultă:

$$E_2 = -\,n\,m\,e^2\,\frac{d}{(r_1 + r_2)^2}. \qquad \text{(XII, 6—2)}$$

Pentru indicele de coordinație z, E_1 devine:

$$E_z = -\,z\,n\,m\,e^2\,\frac{d}{(r_1 + r_2)^2}. \qquad \text{(XII, 6—3)}$$

Pentru a obține energia de legătură trebuie să adăugăm energia de repulsie dintre dipoli. Pentru cei 2 dipoli din figură se poate scrie:

$$E_{r2} = \frac{n^2 e^2}{4\left(r_1 + r_2 + \frac{d}{2}\right)} + \frac{n^2 e^2}{4\left(r_1 + r_2 - \frac{d}{2}\right)} - \frac{2\,n^2 e^2}{4\,(r_1 + r_2)^2}.$$

Efectuînd calculele și neglijînd ca și mai înainte $\frac{d^2}{4}$ pe lîngă $(r_1 + r_2)^2$, rezultă:

$$E_{r2} = \frac{n^2 e^2}{8}\,\frac{d^2}{(r_1 + r_2)^3}.$$

Energia de formare E a unui cation complex cu 2 liganzi ($z = 2$) ia astfel valoarea:

$$E = -\,n\,e^2\,\frac{d}{(r_1 + r_2)^2}\left(2\,m - \frac{n}{8} - \frac{d}{r_1 + r_2}\right). \qquad \text{(XII, 6—4)}$$

Cînd indicele de coordinație este z, expresia energiei devine:

$$E = -n\,e^2\,\frac{d}{(r_1 + r_2)^2}\left(z\,m - \frac{n}{2}\,R\,\frac{d}{r_1 + r_2}\right), \qquad \text{(XII, 6—5)}$$

R fiind un factor numeric de repulsie care depinde atît de z cît și de structura cationului complex.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După relațiile (XII, 6 — 4) și (XII, 6 — 5), energia de formare a amoniacatelor și hidraților metalici ar urma să fie cu mult mai mică decît energia de formare a anionilor complecși căci $\frac{e^2}{r_1 + r_2}$ este aici multiplicat cu cantitatea foarte mică $\frac{d}{r_1 + r_2}$. Această cerință a teoriei se verifică numai pentru complexe imperfecte ca: $[Ni(NH_3)_4]X_2$, $[Co(NH_3)_6]X_3$... și pentru hidrații metalici.

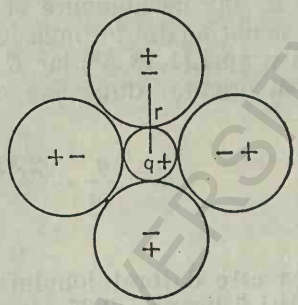


Fig. XII—14. Complexul octaedric $[Fe(H_2O)_6]^{++}$ (doi liganzi nu se văd).

De menționat de asemenea că ecuațiile deduse mai sus, atît pentru anioni cît și pentru cationii complecși, duc la energii de formare cu mult mai mici decît cele determinate experimental.

Ideile lui Kossel și Magnus au fost dezvoltate și îmbogățite prin lucrările lui van Arkel și De Boer [1] și îndeosebi ale lui Garrick [2]. Folosind ca parametri sarcinile și dimensiunile ionilor centrali și sarcinile, momentele de dipol, polarizabilitățile și dimensiunile liganzilor, s-a putut demonstra că indicii de coordinație 2, 4 și 6 corespund la complexe stabile deoarece pentru structurile plane, tetraedrice și octaedrice energia electrostatică de repulsie dintre liganzi este minimă. Existența structurii plan-pătrate nu se poate explica însă pe baza acestui model electrostatic.

Cu ajutorul ecuațiilor pentru energia potențială din electrostatică au fost deduse de asemenea energii de legătură în bună concordanță cu datele experimentale. Pentru a stabili formula de calcul a energiei potențiale ne vom raporta la formarea ionului $[Fe(H_2O)_6]^{++}$, luînd ca nivel de zero ionul metalic Fe^{++} și liganzii H_2O, separați prin distanțe infinit de mari [3]. Potrivit legilor clasice din electrostatică, energia potențială a sistemului este dată de relația:

$$U = -6\frac{q(\mu_0 + \mu_i)}{r^2} + 6\frac{1{,}19(\mu_0 + \mu_i)^2}{r^3} + 6\frac{\mu_i^2}{2\alpha} + \frac{6B}{r^9}, \qquad \text{(XII, 6—6)}$$

în care q este sarcina ionului central (fig. XII — 14), μ_0 este momentul dipolului permanent al apei (1,85 debye), μ_i este momentul de dipol

[1] A. E. van Arkel, J. H. De Boer, *Rec. trav. chim. Pays.*, *B.* **47**, 593 (1928): „Die chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung", Leipzig, 1931.
[2] F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **9**, 131 (1930); **10**, 71, 76 (1930); **11**, 741 (1931); **14**, 914 (1932).
[3] F. Basolo, R. G. Pearson, „Mechanisms of inorganic reactions", London, 1958, p. 47.

indus al apei, iar $r = 0{,}83 + 1{,}38 = 2{,}21$ Å este distanța de la centrul ionului Fe^{++}, de rază 0,83, pînă la dipolii permanenți din centrul moleculei de apă, de rază 1,38 Å. Primul termen reprezintă atracția dintre ion și dipoli, al doilea termen exprimă repulsia mutuală a dipolilor, al treilea energia necesară pentru formarea dipolilor induși. Ultimul termen în care B este o constantă, reprezintă repulsiile van der Waals dintre liganzi și ionul central. Factorul 6 redă numărul liganzilor din structura octaedrică a complexului.

Din mărimile care figurează în ecuația (XII, 6 — 6), momentul μ_i și constanta B sînt necunoscute și urmează să fie prealabil calculate. Momentul μ_i se obține din formula fundamentală $\mu_i = \alpha E$ în care α este polarizabilitatea apei (1,48 Å^3) iar E este cîmpul electric în centrul moleculelor de apă, orientat după axa corespunzătoare. Valoarea sa este:

$$E = \frac{q}{r^2} - \frac{2{,}37(\mu_0 + \mu_i)}{r^3}. \qquad \text{(XII, 6—7)}$$

Primul termen este datorat ionului iar al doilea este suma cîmpurilor opuse de ceilalți 5 liganzi; 2,37 este un factor de structură. Din formula fundamentală și (XII, 6—7) rezultă:

$$\mu_i = \frac{\alpha\left(\frac{q}{r^2} - 2{,}37\frac{\mu_0}{r^3}\right)}{1 + 2{,}37\frac{\alpha}{r^3}}. \qquad \text{(XII, 6—8)}$$

Pentru Fe^{++}, $\mu_i = 1{,}74$ debye. Din (XII, 6 — 6) și (XII, 6 — 8) rezultă:

$$U = 6\left[\frac{-\frac{q\mu_0}{r^2} - \frac{q^2\alpha}{2r^4} + 2{,}37\frac{\mu_0^2}{2r^3}}{1 + 2{,}37\frac{\alpha}{r^3}}\right] + 6\frac{B}{r^9}. \qquad \text{(XII, 6—9)}$$

Expresia constantei B se obține diferențiind această relație și anulînd-o pentru $r = 2{,}21$ Å. După eliminarea constantei B se obține ecuația finală:

$$U = 6\left[-7\frac{q\mu_0}{9r^2} - 5\frac{q^2\alpha}{18r^4} + 2{,}37\frac{\mu_0^2}{3r^3} - 19\frac{q\mu_0\alpha}{18r^5} - \right.$$
$$\left. - 4\frac{2{,}37\,q_\alpha^2}{9r^3} + (2{,}37)^2\frac{\mu_0^2\alpha}{2r^6}\right] : \left(1 + 2{,}37\frac{\alpha}{r^3}\right)^2; \qquad \text{(XII, 6—10)}$$

Toți termenii din această ecuație fiind cunoscuți, energia de legătură poate fi acum calculată. Pentru alți indici de coordinație factorii 6 și 2,37 urmează să fie înlocuiți prin factorii corespunzători.

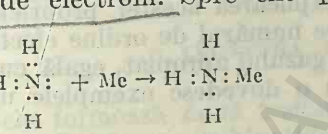
Energia de legătură este formată în $[Fe(H_2O)_6]^{++}$ din 52 kcal datorată atracției dintre ion și dipolul permanent al apei : 33 kcal provenită din atracția ion-dipol indus, 20 kcal repulsie ion-dipol și 15 kcal, repulsiei van der Waals.

În tabloul XII — 18 sînt date cîteva rezultate numerice obținute cu ajutorul ecuației (XII, 6 — 10). Cifrele se referă la reacțiile de formare a complexelor în fază gazoasă :

$$Me^{m+}(gaz) + Ligand_n\ (gaz) = [Me\ Ligand_n]^{m+}(gaz)$$

Datele experimentale au fost obținute din căldurile de hidratare ale ionilor metalici gazoși, plus căldurile de reacție în soluție și căldurile de hidratare ale ionului complex, evaluate după Born [1].

O altă teorie electronică a coordinației a fost dezvoltată de Sidgwick [2]. La baza teoriei sale stă observația că grupele coordinate de atomii metalici centrali posedă una sau mai multe perechi de electroni liberi (neparticipanți) iar numărul legăturilor coordinative pe care aceste grupe le pot forma nu poate depăși numărul perechilor de electroni liberi. Legătura coordinativă este concepută de Sidgwick ca *legătură semipolară* în care grupele coordinate sînt *donori* iar atomii centrali acceptori de electroni. Spre exemplu :



TABLOUL XII—18

Energii ale legăturilor coordinative

Complexul	Energia de legătură, kcal	
	calc.	experim.
$[Fe(H_2O)_6]^{++}$	50	58
$[Fe(H_2O)_6]^{+++}$	109	116
$[Cr(H_2O)_6]^{+++}$	111	122
$[Zn(NH_3)_4]^{++}$	86	89
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	117	134
$[Al\ F_6]^{---}$	212	233

La formarea complexelor stabile, atomul central realizează un „*număr de ordine efectiv*" egal cu al celui mai apropiat gaz nobil, ceea ce explică (cel puțin formal) stabilitatea acestor complexe. Astfel, ținînd seamă de datele din tabloul X — 2, la formarea cationilor $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ și anionilor $[Fe(CN)_6]^{----}$ atomii centrali realizează următorul cuantum de electroni :

$[Co(NH_3)_6]^{+++}$		$[Fe(CN)_6]^{----}$	
Co^{+++}	24 electroni	Fe^{++}	24 electroni
$6NH_3$ contribuie cu	12 electroni	$6CN^-$ contribuie cu	12 electroni
Total	36 electroni	Total	36 electroni

Fiecare din cei doi atomi centrali ajunge la un număr atomic efectiv egal cu al kriptonului, gaz nobil apropiat. De menționat că complexele în care această condiție este îndeplinită, sînt toate diamagnetice.

---

[1] M. Born, *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).
[2] N. V. Sidgwick, „The Electronic Theory of Valency", Oxford, 1927.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Că realizarea configurației de gaz nobil nu este o cerință inexorabilă a coordinației, o dovedesc următoarele exemple:

$[Ni(CN)_4]^{--}$

Ni^{++}		26 electroni
$4CN^-$	contribuie cu	8 electroni
	Total	34 electroni

$\left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]$

Pt^{++}		76 electroni
$2Cl^-$	contribuie cu	4 electroni
$2NH_3$	,, ,,	4 ,,
	Total	84 electroni

$[Au\,Br_4]^-$

Au^{+++}		76 electroni
$4Br^-$	contribuie cu	8 electroni
	Total	84 electroni

În $[Ni(CN)_4]^{--}$ nichelul ar fi urmat să ajungă la 36 electroni (configurație de kripton) iar platina și aurul în $Pt(NH_3)_2Cl_2$ și $[AuBr_4)^-$, la 86 electroni (configurație de radon), ceea ce nu se realizează. De subliniat că și aceste combinații complexe sînt diamagnetice. Stabilitatea și diamagnetismul complexelor rezultă, mai degrabă, ca urmare a formării de straturi electronice exterioare complete.

Numeroase complexe ale cuprului, cromului, nichelului (hexacoordinate) sînt paramagnetice. Pentru explicarea acestei proprietăți, Sidgwick și Rosi consideră diferența dintre numărul de ordine efectiv al atomului central și numărul de ordine al gazului apropiat, egală cu numărul electronilor neîmperecheați. Așa cum o dovedesc exemplele următoare, regula se confirmă:

$[Cu(NH_3)_4]^{++}$

Cu^{++}		27 electroni
$4NH_3$	contribuie cu	8 ,,
	Total	35 electroni

Numărul atomic al Kr	36
Electroni neîmperecheați	1
μ, calculat	1,73 magnetoni Bohr
μ, experim.	1,82 ,, ,, .

$[Ni\ dipiridil_3]^{++}$

Ni^{++}		26 electroni
3 dipiridil	contribuie cu	12 ,,
	Total	38 electroni

Numărul atomic al Kr	36
Electroni neîmperecheați	2
μ, calculat	2,83 magnetoni Bohr
μ', experim. ca	2,8 ,, ,, .

Teoria lui Sidgwick suscită serioase obiecțiuni. Astfel, echivalența legăturilor coordinative dintr-un complex nu rezultă din realizarea numărului de electroni din atomii gazelor rare. Apoi, perechile de electroni existente în grupe coordinate cum sînt NH_3, H_2O, sînt perechi $2s^2$, caracterizate printr-o mare stabilitate. Pentru activarea unei perechi s^2 de electroni se cere deci o energie considerabilă: această posibilitate ca prim pas în formarea legăturii coordinative, este greu de admis. În sfîrșit, teoria conduce la o îngrămădire de sarcini negative pe atomul central. La formarea cationului $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, spre exemplu, sarcina electronică a atomului de cobalt este $+3 - 6 = -3$ unități elementare, pe cînd fie-

cărei grupe NH_3 i-ar reveni sarcina +1. O asemenea distribuţie de sarcini este însă puţin probabilă.

Pentru a elimina această ultimă obiecţiune, Sugden[1] a dezvoltat o teorie a legăturii coordinative monoelectronice, după care grupele coordinate cedează fiecare un electron atomului central. În felul aceasta atomul de cobalt ar deveni neutru din punct de vedere electric în $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ pe cînd grupelor NH_3 le-ar reveni fiecăreia sarcina $+\frac{1}{2}$. O asemenea distribuţie este puţin probabilă:

$$\begin{array}{lll} +1/2\ NH_3 & & NH_3{}^{+1/2} \\ +1/2\ NH_3 & Co & NH_3{}^{+1/2} \\ +1/2\ NH_3 & & NH_3{}^{+1/2} \end{array}$$

Această reprezentare a legăturii coordinative ridică multe obiecţiuni. Astfel, perechile s^2 de electroni ar trebui disociate, ceea ce este imposibil din punct de vedere energetic. Fiind mijlocită de un singur electron, energia legăturii coordinative ar urma să fie redusă, ceea ce nu este cazul în complexele perfecte. Dispunînd de electroni neîmperecheaţi, complexele din clasa $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ ar trebui să fie paramagnetice pe cînd, aşa cum s-a remarcat mai sus, ele sînt diamagnetice.

Teoriile cuanto-mecanice ale legăturii coordinative vor fi prezentate în cadrul teoriei cuanto-mecanice a legăturii chimice.

7. LEGĂTURA INTERMETALICĂ

Metalele formează două treimi din numărul total al elementelor. Împreună cu aliajele şi combinaţiile intermetalice, ele formează un domeniu de studiu tot atît de important ca şi al celorlalte combinaţii chimice. Cunoaşterea primelor constituie baza ştiinţifică a metalurgiei, aşa cum cunoaşterea acestora din urmă formează baza chimiei anorganică şi organică.

Combinaţiile dintre metale pot fi produse prin acţiunea mai multor feluri de legături. Astfel, vaporii metalelor alcaline conţin un procent de molecule biatomice: Li_2, Na_2 etc. De asemenea, vaporii de bismut sînt formaţi din atomi şi molecule biatomice Bi_2. Legăturile din aceste combinaţii sînt de natură covalentă. De aceeaşi natură este legătura dintre atomii de mercur din ionul $\begin{matrix} Hg^+ \\ | \\ Hg^+ \end{matrix}$ şi dintre atomii de plumb din combinaţia $\begin{matrix} Pb(CH_3)_3 \\ | \\ Pb(CH_3)_3 \end{matrix}$. Cu mult mai frecventă însă este *legătura intermetalică* propriu-zisă. Ea apare în metalele şi combinaţiile intermetalice care se află în stare solidă (cristale metalice) şi lichidă (topituri metalice). Numai de această legătură ne vom ocupa în cele ce urmează. Pentru caracterizarea sa este suficient să considerăm numai starea metalică solidă.

[1] S. Sugden, „The Parachor and Valency", 1930.

Cele mai multe metale cristalizează într-una din structurile : rețea cubică cu corp centrat, rețea cubică cu fețe centrate și rețea hexagonal compactă (fig. XII—15). În rețelele cubice cu corp centrat fiecare atom metalic este înconjurat de 8 atomi nemijlocit vecini ; în rețelele cubice cu fețe centrate și în cele hexagonal-compacte, un atom este înconjurat de 12 asemenea vecini :

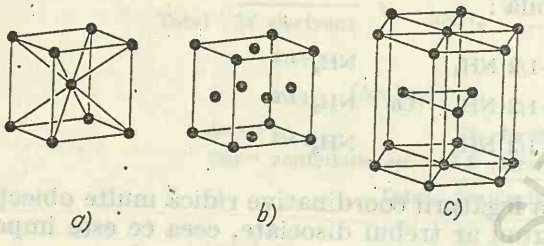


Fig. XII—15. Rețele cristaline metalice.

În tabloul XII—19 sînt trecute metale care cristalizează în fiecare din cele trei structuri caracteristice precum și distanțele d dintre vecinii cei mai apropiați[1]. Admițind că în rețea atomii se ating între ei, aceste distanțe reprezintă dublul razelor atomice. Distanțele interatomice au fost determinate cu ajutorul razelor Roentgen.

TABLOUL XII—19

Structurile metalice caracteristice și distanțele dintre atomii imediat vecini

Rețea cubică cu corp centrat		Rețea cubică cu fețe centrate		Rețea hexagonală compactă	
Metalul	d, în Å	Metalul	d, în Å	Metalul	d, în Å
Li	3,039	Cu	2,556	αBe	2,225
Na	3,715	Ag	2,888	Mg	3,196
K	4,627	Au	2,884	Zn	2,664
Rb	4,87	Al	2,862	Cd	2,979
Cs	5,24	Th	3,60	Sr	4,28
Ba	4,34	Pb	3,499	αTl	3,407
βZr	3,13	γFe	2,525	αTi	2,89
V	2,032	βCo	2,511	αZr	3,17
Ta	2,860	Ni	2,411	Hf	3,15
Cr	2,498	Pd	2,750	αCo	2,506
Mo	2,725	Ir	2,714	Ru	2,649
αW	2,739	Pt	2,775	Os	2,675
αFe	2,481	βRh	2,689		

În elementele care în stare solidă au structuri complicate, cum sînt mercurul, galiul, staniul, arsenul, stibiul, bismutul și altele, atomii nu sînt legați în rețelele cristaline prin legături intermetalice ci prin legături de

[1] A. J. Dekker, ,,Solid State Physics'', London, 1962, p. 60.
F. Seitz, ,,The Modern Theory of Solids'', New York—London, 1940, p. 6.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

natură covalentă. Ele reprezintă forme intermediare între metalele tipice (ideale) şi combinaţiile de valenţă [1].

Proprietăţile metalelor şi explicarea lor vor fi prezentate pe larg în teoria moleculară a stărilor de agregate ale materiei. Aici să reţinem numai două din aceste proprietăţi:

— metalele sînt bune conducătoare de electricitate. Această proprietate este deosebit de accentuată la metalele nobile — Cu, Ag, Au;

— în reţelele cristaline, metalele prezintă un mare indice de coordinaţie (8 şi 12) ceea ce a fost semnalat mai sus.

Din prima proprietate rezultă că anumiţi electroni se pot mişca liber în metale. Sub influenţa unui cîmp electric, chiar slab, ei dau naştere unui curent, a cărui orientare este determinată de direcţia cîmpului. Luînd în considerare şi a doua proprietate, ajungem la concluzia că legătura metalică se deosebeşte profund de legătura covalentă, localizată, descrisă în paginile precedente. Este într-adevăr inimaginabil modul în care un atom (ca cel de Ag) ar putea forma simultan 12 legături covalente. Legătura metalică reprezintă o formă extremă *de legătură delocalizată*.

Pentru a cerceta mai de aproape natura legăturii metalice să considerăm litiul metalic, care cristalizează în structură cubică cu corp centrat. Atomul de litiu are 3 electroni, a căror stare fundamentală este $1s^2$, $2s$. Raza ionului Li^+ este egală cu 0,60 Å (tabloul XII—5). Electronii $1s^2$ sînt aşa de strîns legaţi de nucleu că nu pot fi sensibil afectaţi de ceilalţi atomi de litiu din reţea. Rezultă astfel că un singur electron, electronul de valenţă, conferă însuşire metalică cristalului. Să presupunem că se formează cîte o legătură între fiecare atom şi cei 8 atomi din imediata sa vecinătate şi să calculăm numărul electronilor asociaţi cu fiecare din aceste legături. Cum cei 8 atomi vecini au fiecare cîte un electron de valenţă, dispunem de un electron pentru constituirea a 4 legături; fiecărei legături îi revin astfel 1/4 electroni. Are loc o „despicare" a forţei de legătură a electronului. În litiul metalic legătura se află în rezonanţă între cei 8 atomi vecini mijlocind legarea lor ca într-o legătură covalentă [2]. Sarcina electrică disponibilă reprezintă însă numai 1/8 dintr-o legătură covalentă, formată din 2 electroni cu spin antiparalel. Această reprezentare poate fi extinsă la toate metalele alcaline.

Metalele din grupa a II-a cristalizează în structură cubică cu feţe centrate sau hexagonal compactă, în care fiecare atom are nemijlocit 12 vecini. Fiecărui atom îi revin 6 legături la 2 electroni de valenţă; adică o treime de electron pe legătură. La fel, metalele cu 2 electroni de valenţă, care cristalizează în structuri compacte, dispun de o jumătate de electron, iar cele cu 4 electroni exteriori, de 2/3 dintr-un electron pe legătură.

Acestea din urmă sînt puţine ca număr căci metalele cu mulţi electroni de valenţă nu cristalizează în structuri cubice ori hexagonale ci în structuri în care un atom este înconjurat de un număr mic de vecini. Astfel, una din formele alotrope ale staniului cristalizează în structură tetraedrică, în care numărul vecinilor se reduce la 4. Cum fiecare atom are 4 electroni de valenţă, se pot forma legături covalente între atomi, cu

---

[1] A se vedea de asemenea: I. G. Murgulescu, Marilena Şerban, *Rev. Roumaine Chim.* **17**, 431 (1972); **19**, 1417 (1974).

[2] J. C. Slater, „Quantum Theory of Matter", New York, London, Toronto, 1953, p. 256.

2 electroni pe legătură. Aşa cum s-a menţionat mai înainte, aceste elemente nu cumulează totalitatea însuşirilor metalice.

Alte caracteristici ale legăturii metalice reies din proprietăţile combinaţiilor intermetalice.

Cînd razele a două metale dintr-un sistem binar nu diferă simţitor între ele, metalele se pot substitui reciproc în reţeaua cristalină fără mari deformări de reţea. Iau astfel naştere amestecuri cristaline (cristale mixte), fără formare de combinaţii intermetalice. Aşa se comportă amestecurile binare formate din metale din aceeaşi grupă şi îndeosebi din aceeaşi subgrupă a sistemului periodic.

Metalele din grupe diferite pot forma combinaţii intermetalice. Existenţa lor se pune în evidenţă prin studii de difracţie a razelor Roentgen şi prin analiză termică. În tabloul XII—20 sînt consemnate cîteva combinaţii intermetalice şi structurile lor cristaline [1].

TABLOUL XII—20

Combinaţii intermetalice

	Structuri β Alamă β: cub. cu corp. centr.	Mangan β cub. complexă	*Structură* γ cubică complexă	*Structură* ε hexagonal comp.
Combinaţii			Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
	Cu Zn		Cu_5Cd_8	$CuCd_3$
	Cu Be			
	Ag Zn		Ag_5Zn_8	$AgZn_3$
	Ag Cd			$AgCd_3$
	Au Zn		Au_5Zn_8	$AuZn_3$
	Au Cd			$AuCd_3$
	Cu_3Al	Ag_3Al	Cu_9Al_4	Ag_5Al_3
	Cu_5Sn	Cu_5Si	$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
	Co Al			Au_5Al_3
		$CoZn_3$	Co_5Zn_{21}	
			Ni_5Zn_{21}	
			Pt_5Zn_{21}	
			Rh_5Zn_{21}	
	Fe Al			
	Ni Al		$Na_{31}Pb_8$	

Exemplele din tabloul XII—20 ne arată că la formarea combinaţiilor intermetalice regulile normale de valenţă nu sînt respectate. Astfel, în sistemul Cu—Zn se formează, după condiţiile de lucru, combinaţiile: CuZn, Cu_5Zn_8, $CuZn_3$. Combinaţii încă mai neaşteptate iau naştere în sistemul Cu—Sn: $Cu_{31}Sn_8$ şi Cu_3Sn.

Deşi compoziţia combinaţiilor intermetalice pare cu totul stranie, ea ascultă de două reguli fundamentale:

— în sistemele binare, succesiunea combinaţiilor formate la variaţia compoziţiei, este aceeaşi pentru numeroase sisteme. Astfel, succesiunea:

---

[1] F. Seitz, op. cit., p. 32.
M. J. Emeleus, J. S. Anderson, „Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie", Berlin, 1940, p. 397.

alamă $\beta \rightarrow$ structură $\gamma \rightarrow$ structură ε este valabilă pentru sistemele Cu—Zn, Ag—Zn, Au—Zn, Cu—Sn şi altele. Structurile γ şi Mangan β sînt cubice complexe;

— *factorul care determină compoziţia combinaţiilor intermetalice este raportul dintre numărul electronilor de valenţă şi numărul total al atomilor din formulele lor chimice.* Acest enunţ constituie **regula lui Hume-Rothery**[1].

Pentru structurile de alamă şi Mangan β, acest raport este egal cu 3/2. Atomul de cupru contribuie la structuri cu un singur electron de valenţă. În combinaţiile CoAl, FeAl, NiAl şi $CoZn_3$ metalele tranziţionale Fe, Co, Ni nu participă cu nici un electron de valenţă: sînt zerovalente.

În structura γ, raportul este egal cu 21 : 13. Platina şi rodiul trebuie contate de asemenea zerovalente. De menţionat că acest raport se păstrează şi în aliaje ternare de Cu, Al, Zn, cum rezultă din combinaţiile: Cu_6Zn_6Al şi $Cu_8Zn_2Al_3$ care formează de asemenea structuri γ.

În structura hexagonal compactă ε, raportul dintre numărul electronilor de valenţă şi al atomilor este egal cu 7/4, ceea ce se poate verifica imediat la exemplele din tabloul XII—20.

Succesiunea dintre structurile β, γ şi ε nu este urmată de toate sistemele metalice binare. Razele atomice par a reprezenta uneori factorul determinant pentru compoziţia combinaţiilor formate. Astfel, în combinaţiile cadmiului cu metalele alcaline — Cd_2Li, Cd_6Na, $Cd_{11}K$ — numărul atomilor de cadmiu creşte cu volumul atomic al metalului alcalin.

Şi în combinaţiile intermetalice, ca şi în metale, numărul electronilor disponibili este cu mult mai mic decît numărul vecinilor cei mai apropiaţi ai fiecărui atom. Între atomii constituenţi se formează legături metalice delocalizate. Tratarea mai completă a legăturii metalice şi explicarea regulii lui Hume-Rothery vor fi prezentate în teoria cuantomecanică a valenţei.

[1] W. Hume-Rothery, „The Structure of Metals and Allois", London, 1936.

BCU IASI / CENTRAL LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a IV-a

TEORIA ATOMICĂ ÎN LUMINA MECANICII CUANTICE MODERNE

CUNOȘTINȚELE schițate în secțiunea precedentă formează o parte din *vechea teorie cuantică* a materiei, la a cărei edificare au adus contribuții de prim ordin lucrările lui Rutherford, Planck, Einstein, Bohr și Sommerfeld. Principalele insuficiențe ale vechii teorii au fost prezentate în cadrul scurtei priviri retrospective asupra modelului atomic al lui Bohr cu care se încheie § XI. În jurul anului 1920 apărea tot mai evidentă imposibilitatea de a deschide fizicii atomice noi căi de dezvoltare prin simpla perfecționare a modelului lui Bohr sau prin elaborarea altor modele mecanice, tratate chiar prin procedee matematice mai subtile. Insuccesele vechii teorii cuantice și noile descoperiri experimentale dovedeau necesitatea edificării unei noi teorii a fenomenelor microfizice atomice, mai cuprinzătoare și mai coerentă.

O teorie cuantică nouă, care să îndeplinească aceste cerințe, a început a fi creată către anul 1925; ea este denumită curent *mecanică cuantică*. În această secțiune vor fi prezentate elemente din mecanica cuantică, strict necesare pentru dezvoltarea în continuare a tratării teoriei atomice și a legăturii chimice. Ca și în secțiunea precedentă, vom începe prin a considera bazele experimentale și teoretice ale noii mecanici.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XIII

BAZELE EXPERIMENTALE ALE MECANICII CUANTICE

La baza mecanicii cuantice stă concluzia experimentală că atît radiaţiile cît şi particulele atomice (atomii, electronii ...) manifestă deopotrivă proprietăţi ondulatorii şi corpusculare. Natura ondulatorie a radiaţiilor este relevată prin fenomenele de difracţie, polarizare, difuzie. Natura lor corpusculară se oglindeşte în fenomenele fotoelectrice şi fenomenul (efectul) Compton. Caracterul corpuscular al electronilor a fost pus în evidenţă prin studiul razelor catodice în cîmpuri electrice şi magnetice şi prin experienţele lui Millikan (§ III). După 1925 au putut fi obţinute fenomene de difracţie a electronilor, atomilor şi moleculelor, ceea ce le conferă şi însuşiri ondulatorii. Dualismul undă-corpuscul este deci o caracteristică generală care revine atît radiaţiilor cît şi corpusculelor materiale (electroni, atomi, molecule).

Vom considera mai întîi dualismul undă-corpuscul pe care-l prezintă radiaţiile. Fenomenul fotoelectric care a marcat pentru prima dată acest dualism la radiaţii a fost descris mai înainte (§ VII, 3). Aici ne vom opri numai la prezentarea şi explicarea efectului Compton.

1. FENOMENUL (EFECTUL) COMPTON

Dacă un fascicul paralel de raze Roentgen monocromatice este lăsat să cadă pe un mic difuzor (un cristal de grafit s.e.) se produce o împrăştiere a fasciculului şi emisie de electroni (fig. XIII-1). Efectul Compton [1]

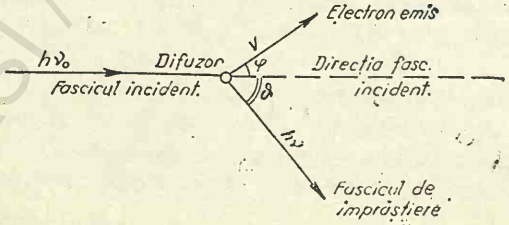


Fig. XIII—1. Fenomenul (efectul) Compton.

[1]) A. N. Compton, *Phil. Mag.*, **41**, 749 (1921); **46**, 897 (1923).

constă în faptul că radiaţia împrăştiată are o lungime de undă mai mare decît radiaţia incidentă iar variaţia lungimii de undă $\Delta\lambda$ este independentă de natura difuzorului; ea depinde numai de unghiul ϑ dintre direcţia fasciculului de împrăştiere şi direcţia fasciculului incident. Lungimile de undă ale fasciculelor de difuzie, pentru diferite unghiuri ϑ, erau determinate cu spectrometre de raze Roentgen. Emisia de electroni a fost pusă în evidenţă cu ajutorul camerei Wilson.

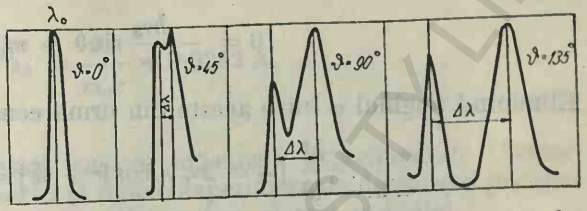


Fig. XIII—2. — Diferenţele $\Delta\lambda$ în funcţie de ϑ.

În figura XIII-2 sînt reprezentate cîteva rezultate experimentale. În abscise sînt date poziţiile spectrometrului, care sînt proporţionale cu lungimile de undă iar în ordonate, intensităţile fasciculelor de împrăştiere. În prima diagramă apare lungimea de undă λ_0 a fasciculului incident, pentru $\vartheta = 0$. Din celelalte diagrame se vede cum diferenţele $\Delta\lambda$ de lungime de undă cresc cu unghiul ϑ.

După teoria clasică a undelor luminoase lungimea de undă a radiaţiilor de împrăştiere urma să coincidă cu lungimea de undă a radiaţiei incidente, în total dezacord cu fenomenul Compton. Plecînd însă de la concepţia lui Einstein despre natura corpusculară a radiaţiei, Compton şi Debye[1] au putut da fenomenului o explicaţie simplă şi în perfectă concordanţă cu rezultatele experimentale.

Cei doi autori presupun că radiaţiile Roentgen ca şi radiaţiile din spectrul optic sînt formate din fotoni. Între fotonii din fasciculul incident, de energie $h\nu_0$, şi electronii din difuzor consideraţi liberi au loc ciocniri elastice, cărora li se poate aplica legea conservării energiei şi a conservării momentului liniar. Pentru evaluarea momentului unui foton se ţine seamă de binecunoscuta relaţie (II, 1—3) din teoria relativităţii :

$$E = mc^2, \qquad \text{(II, 1—3)}$$

în care mărimile au semnificările cunoscute. Momentul liniar al unui foton devine atunci $mc = \frac{E}{c}$.

Cum $E = h\nu$, fotonului îi revine momentul $\frac{h\nu}{c}$.

Însemnînd cu m_0, v masa şi respectiv viteza electronului emis sub acţiunea unui foton de energie $h\nu_0$, legea conservării energiei conduce la ecuaţia :

$$h\nu_0 = h\nu_\vartheta + \frac{1}{2} m_0 v^2,$$

[1] A. H. Compton, *Phys. Rev.*, **21**, 483 (1923).
P. Debye, *Phys. Zchr.*, **24**, 163 (1923).

în care ν_ϑ este frecvența radiației de împrăștiere pentru unghiul ϑ (fig. XIII—1). Momentele liniare pot fi descompuse în două componente: după direcția fasciculului incident și după direcția perpendiculară pe aceasta. Potrivit conservării momentului, putem scrie:

$$\frac{h\nu_0}{c} = \frac{h\nu_\vartheta}{c}\cos\vartheta + m_0 v\cos\varphi,$$

$$0 = -\frac{h\nu_\vartheta}{c}\sin\vartheta + m_0 v\sin\varphi.$$

Eliminînd unghiul φ între aceste din urmă ecuații, rezultă:

$$\frac{h^2}{c^2}[\nu_0^2 - 2\nu_0\nu_\vartheta\cos\vartheta + \nu_\vartheta^2] = m_0^2 v^2.$$

Înlocuind $m_0 v^2$ prin valoarea scoasă din ecuația de conservare a energiei se obține:

$$\nu_0^2 - 2\nu_0\nu_\vartheta\cos\vartheta + \nu_\vartheta^2 = \frac{2m_0c^2}{h}(\nu_0 - \nu_\vartheta).$$

Deoarece ν_ϑ nu diferă mult de ν_0, putem înlocui, în stînga egalității frecvența ν_ϑ prin ν_0, cînd rezultă:

$$\nu_0^2(1 - \cos\vartheta) = \frac{m_0c^2}{h}(\nu_0 - \nu_\vartheta).$$

Rezolvînd acum în raport cu ν_ϑ, se obține:

$$\nu_\vartheta = \nu_0\left[1 - \frac{h\nu_0}{m_0c^2}(1 - \cos\vartheta)\right], \qquad \text{(XIII, 1 — 1)}$$

relație care ne dă scăderea frecvenței radiației de împrăștiere cu unghiul ϑ.

Variația lungimii de undă se obține diferențiind relația:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Rezultă astfel:

$$d\lambda = -\frac{c}{\nu^2}d\nu,$$

adică:

$$\lambda_\vartheta - \lambda_0 = c\frac{\nu_0 - \nu_\vartheta}{\nu_0^2} = \frac{h}{m_0c}(1 - \cos\vartheta). \qquad \text{(XIII, 1—2)}$$

Pentru $\vartheta \neq 0$, expresia din dreapta egalității este totdeauna pozitivă : lungimea de undă λ_ϑ a fasciculelor de împrăștiere este mai mare decît a fasciculului incident λ_0, în perfect acord cu datele experimentale.

Cînd $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, se obține din ecuația (XIII, 1—2) :

$$\lambda_\vartheta - \lambda_0 = \frac{h}{m_0 c} = 0{,}0242 \text{ Å},$$

o diferență $(\lambda_\vartheta - \lambda_0)$ identică cu cea măsurată experimental. Concordanța dintre prevederile teoriei și datele experimentale dovedește justețea premiselor care stau la baza concepției corpusculare a radiației.

În ecuația (XIII, 1—2), variația $\lambda_\vartheta - \lambda_0$ este independentă de lungimea de undă a radiației incidente. Ne-am aștepta, în consecință, ca efectul Compton să se poată observa și la radiații din spectrul vizibil. Nu este cazul. Într-adevăr, cu cît lungimea de undă a radiației aplicate este mai mare, cu atît energia fotonilor $h\nu_0$ este mai mică. La radiațiile din spectrul optic, energia fotonilor este atît de redusă încît față de aceasta, energia de legătură a electronilor din difuzor nu mai este neglijabilă : electronii nu se mai comportă ca particule libere în ciocnirea lor cu fotonii. Prin aceasta una din principalele premise în lumina cărora au fost deduse ecuațiile (XIII, 1—1) și (XIII, 1—2) își pierde valabilitatea. Numai cînd energia de legătură a electronilor este neglijabilă față de energia fotonilor din radiația aplicată, fenomenul Compton poate fi încadrat în teoria expusă mai sus. Această condiție este îndeplinită de radiații Roentgen de lungimi mici de undă. Compton a utilizat radiații cu lungimi de undă cuprinse între 0,2 și 0,7 Å. La lungimi de undă de peste 1,5 Å, efectul nu mai poate fi observat.

2. DIFRACȚIA ELECTRONILOR, ATOMILOR ȘI MOLECULELOR

Natura ondulatorie a particulelor materiale (electroni, atomi, molecule) a fost pusă în evidență după elaborarea bazelor teoretice ale mecanicii cuantice, venind ca o confirmare experimentală directă a noii teorii. Astăzi este însă avantajos să se grupeze în același capitol bazele experimentale ale teoriei, în întregime, sacrificînd cerințelor logice, ordinea istorică.

Cele dintîi dovezi experimentale despre aspectul ondulatoriu al particulelor materiale se găsesc în lucrările lui Davisson și Germer [1] privitoare la reflexia selectivă a electronilor. În figura XIII—3 este redată schematic aparatura utilizată în aceste experiențe. Electronii sînt emiși de un filament F care poate fi adus la diferite tensiuni electrice față de restul aparatului. Cu ajutorul unui sistem de fante, se decupează un

[1] C. J. Davisson, L. H. Germer, *Phys.,Rev.*, 30, 705 (1927).

fascicul fin de electroni şi este lăsat să cadă pe faţa unui monocristal de nichel N, care poate fi rotit în jurul unei axe paralelă cu direcţia fasciculului. Intensitatea razelor împrăştiate de cristal se determină cu ajutorul cuştii Faraday C încărcată pozitiv faţă de filament care se poate roti în jurul unei axe perpendiculară pe planul figurii. Curentul de la cuşcă, proporţional cu intensitatea razelor împrăştiate, este măsurat la un galvanometru sensibil. Dispozitivele cu ajutorul cărora se pot roti cristalul şi cuşca nu sînt redate în figură.

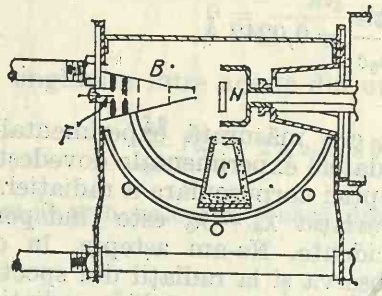


Fig. XIII – 3. Schema aparaturii lui Davisson şi Germer.

O parte din rezultatele obţinute de Davisson şi Germer sînt redate în figura XIII—4. Radial, de la centrul feţei cristalului sînt duse segmente de drepte proporţionale cu intensităţile radiaţiei împrăştiate : unind extremităţile segmentelor se obţin diagrame polare caracteristice. Pe diagrame sînt marcate potenţialele de accelerare aplicate fasciculului incident de electroni. În partea dreaptă a figurii se poate vedea cum, la o anumită orientare a cristalului şi la tensiunea de accelerare de 54 V, intensitatea

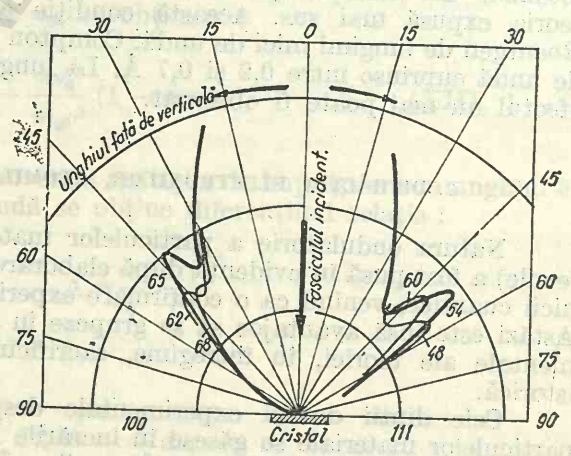


Fig. XIII—4. Reprezentarea grafică a rezultatelor obţinute de Davisson şi Germer.

radiaţiei de împrăştiere ia o valoare maximă, pentru un unghi de circa 50° de la direcţia fasciculului incident. Pentru valori mai mici sau mai mari ale tensiunii, maximele de pe diagrame se estompează şi dispar. Numai la un potenţial de accelerare de 240 V, reapare, cam în acelaşi loc, un nou maxim.

Rotind cristalul cu un unghi determinat în jurul unei axe normală pe planul de reflexie se obţin diagramele din stînga figurii. Intensitatea maximă a radiaţiei de împrăştiere are loc pentru un unghi de reflexie de 44°, la o tensiune de accelerare de 65 V. Intensitatea maximă revine la 280 V.

Rezultatele experimentale schiţate mai înainte dovedesc că fasciculele de electroni dau fenomen de interferenţă comparabil cu interferenţa razelor Roentgen prin cristale.

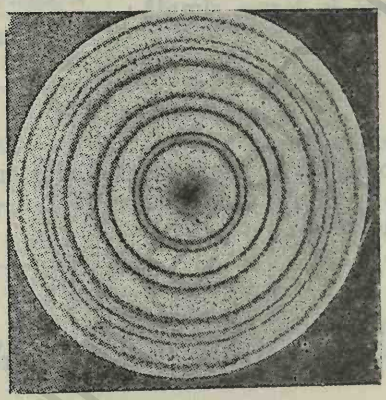


Fig. XIII—5. — Interferenţa electronilor printr-o foiţă de aur.

Analogia dintre fasciculele de electroni şi razele Roentgen devine încă mai evidentă în experienţele lui G. P. Thompson şi A. Reid, M. Mark şi E. Wicol (1927). Lăsînd să treacă prin foiţe metalice subţiri de cupru, argint, aur sau platină ..., fascicule de electroni rapizi (energii de 17 000—60 000 eV) se obţin electronograme Debye — Scherre ca şi în spectroscopia Roentgen. În figura XIII—5 este reprodusă electronograma obţinută cu o foiţă de aur, la o tensiune de 56 KV. Inelele de interferenţă produse de intensităţile maxime sînt deosebit de clare. Într-un cîmp magnetic, inelele sînt deformate, spre deosebire de debyegramele produse de razele Roentgen.

Caracterul ondulatoriu al electronilor fiind astfel dovedit pe cale experimentală, urmează să le asociem şi lor mărimi proprii fenomenelor ondulatorii : frecvenţă, lungime de undă... Vom utiliza în acest scop rezultatele obţinute la studiul fotonilor, cu care electronii prezintă perfectă analogie.

Am arătat mai sus că identificînd energia fotonului rezultată din teoria relativităţii cu energia sa dată de teoria cuantelor, se poate scrie :

$$mc^2 = h\nu,$$

m fiind masa fotonului. De aici rezultă pentru lungimea sa de undă λ :

$$\lambda = \frac{h}{mc} = \frac{h}{p},$$

unde p reprezintă momentul liniar corespunzător. Prin analogie, lungimea de undă a unui fascicul de electroni devine :

$$\lambda = \frac{h'}{m_0 v}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\,; \qquad \text{(XIII, 2 — 1)}$$

m_0 fiind masa de repaus a electronului iar v, viteza sa. Constanta h' are ca şi constanta lui Planck, dimensiunea unei acţiuni : moment $\times$ lungime. Pentru viteze mici, se poate renunţa la corecţia de relativitate şi ecuaţia precedentă ia forma simplă :

$$\lambda = \frac{h'}{m_0 v} = \frac{h'}{p}, \qquad \text{(XIII, 2—2)}$$

ca şi pentru fotoni.

Momentul p poate fi exprimat în funcţie de potenţialul de accelerare ΔV, cu ajutorul ecuaţiei (III, 1—1). Se obţine atunci pentru lungimea de undă :

$$\lambda = \frac{h'}{(2m_0 e)^{1/2}}\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}\;\Delta V^{-1/2}. \qquad \text{(XIII, 2—3)}$$

Totodată din ecuaţia lui Wolf-Bragg privind difracţia prin foiţe metalice rezultă :

$$\lambda = \text{constantă} \times r,$$

r fiind raza inelelor de interferenţă din electronogramele descrise mai sus pentru un potenţial de accelerare dat. Comparînd ultimele două ecuaţii rezultă :

$$r\,\Delta V^{1/2} = \text{constant}. \qquad \text{(XIII, 2—4)}$$

Datele din tabloul XIII — 1, rezultate din experienţele lui G.P. Thompson, privind o foiţă de aluminiu, confirmă, în limita erorilor experimentale, justeţea ecuaţiei (XIII, 2—4).

TABLOUL XIII—1

Verificarea experimentală a ecuaţiei (XIII, 2—4)

ΔV (volţi)	r (cm)	$r\,\Delta V^{1/2}$	ΔV (volţi)	r (cm)	$r\,\Delta V^{1/2}$
17 500	1,55	205	40 000	1,06	212
30 500	1,22	214	48 600	0,97	214
31 800	1,16	207	56 500	0,91	217

Constanta h' se dovedeşte a fi identică cu constanta lui Planck h. Această identitate reiese din experienţele lui Thompson şi Ironside [1])

[1]) G. P. Thompson, *Proc. Roy. Soc. London*, (A) **119**, 651 (1928).
R. Ironside, *Proc. Roy. Soc. London*, (A) **119**, 668 (1928).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care se compară constantele de rețea ale unor metale obținute atît prin interferența razelor Roentgen cît și din electronograme după procedeul schițat mai sus, utilizînd ecuația (XIII, 2—1) în care h' a fost egalat cu h. Așa cum se poate vedea din tabloul XIII — 2, concordanța dintre valorile obținute prin cele două metode nu lasă nimic de dorit.

TABLOUL XIII—2

Distanțe de rețea din interferențe Roentgen și electronice

Metalul	Distanțe de rețea, Å		Autori
	din Roentgenograme	din electronograme	
Al	4,063	4,035	G. P. Thompson
Au	4,06	3,99—4,20	—„—
Pt	3,91	3,89	—„—
Pb	4,92	4,99	—„—
Fe	2,87	2,85	R. Ironside
Ag	4,08	4,11	—„—
Cu	3,60	3,66	—„—
Sn	2,86	2,86	—„—

Deoarece $h' = h$ și $\lambda = \frac{h}{m_0 v} = \frac{h}{p}$, ecuațiile (XIII, 2 — 1) și (XIII, 2 — 2) devin :

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 e)^{1/2}} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, \Delta V^{-1/2}, \qquad \text{(XIII, 2—5)}$$

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 e)^{1/2}} \Delta V^{-1/2}. \qquad \text{(XIII, 2—6)}$$

Pentru a da o idee despre lungimile de undă ale fasciculelor de electroni să înlocuim, mai întîi, constantele fizice în (XIII, 2—6) prin valorile lor numerice. Exprimînd potențialul accelerator ΔV în volți rezultă :

$$\lambda = 12{,}25.10^{-8}\text{cm}\ \Delta V^{-1/2} = 12{,}25\ \Delta V^{-1/2}\ \text{Å}.$$

La un potențial $\Delta V = 150$ V, $\Delta V^{1/2} = 12{,}25$, iar $\lambda = 1$ Å. Este o lungime de undă comparabilă cu lungimea de undă a razelor Roentgen moi. Pentru potențiale de accelerare mari trebuie aplicată ecuația (XIII, 2—5) care conține corecția de relativitate necesară. În aceste cazuri energia cinetică a electronului nu mai este dată de (III, 1—1) ci de ecuația relativistă :

$$E_c = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right).$$

În locul ecuației exacte se poate utiliza cu succes ecuația aproximativă [1] :

$$\lambda = 12{,}25\ (1 - 0{,}489.10^{-6}\ \Delta V)\ \Delta V^{-1/2}\ \text{Å}. \qquad \text{(XIII, 2—7)}$$

[1] E. V. Spolski, op. cit., I, p. 337.

Fenomenele de interferenţă şi difracţie a electronilor îşi găsesc astăzi multiple aplicaţii, în ştiinţă şi tehnică, la studiul structurii materiei. Faţă de razele Roentgen, radiaţiile de electroni prezintă reale avantaje: pot fi obţinute la intensităţi mai mari (ceea ce scurtează timpul de expunere a plăcilor fotografice pe care fenomenele sînt înregistrate) iar lungimile de undă pot fi variate după voie, schimbînd convenabil potenţialele de accelerare.

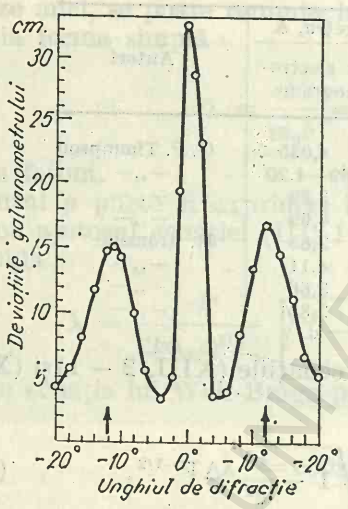


Fig. XIII—6. — Difracţia atomilor de heliu.

Fasciculele de raze atomice şi moleculare dau naştere de asemenea, în condiţii experimentale adecvate, la fenomene de interferenţă. Prima dovadă experimentală a difracţiei razelor moleculare a fost adusă de Stern [1]. Cercetările au fost extinse apoi de Esterman, Frisch şi Stern [2]. În figura XIII — 6 sînt reprezentate datele obţinute la difracţia atomilor de heliu pe o faţă de clivaj a fluorurii de litiu. Curba centrală corespunde fasciculului reflectat: cele două laterale provin din difracţia razelor de heliu.

Deviaţiile galvanometrului, purtate în ordonate, sînt proporţionale cu intensităţile radiaţiilor. Fenomene de difracţie au fost obţinute şi cu raze moleculare de H_2.

Lungimea de undă a radiaţiilor corpusculare fiind invers proporţională cu masa particulelor, va fi cu mult mai mică pentru razele moleculare decît pentru cele de electroni (la viteze comparabile). Astfel, masa atomului de heliu fiind de 7 340 ori mai mare decît masa electronului, pentru a menţine lungimea de undă la valori accesibile experienţei, se procedează la micşorarea vitezei particulelor. Atunci, produsul $m\,v$ poate fi apropiat de cel ce revine electronilor utilizaţi în experienţele de difracţie.

---

[1]) O. Stern, *Naturwiss.*, 17, 391 (1929).

[2]) L. Esterman, O. Frisch, O. Stern, *Z. Physik*, 73, 348 (1931). Pentru date mai complete: N. F. Ramsey, „Molecular Beams", Oxford, 1956, p. 38.

Capitolul XIV

BAZELE TEORETICE ALE MECANICII CUANTICE

În § XIII, 2, natura dualã — undă corpuscul — a particulelor materiale (electroni, atomi, molecule) a fost stabilită prin experienţe directe. În ordine istorică însă, acest dualism a fost postulat de L. de Broglie [1]) cu mai mulţi ani înainte, prin extensiunea caracterului dual al fotonilor, la particule materiale. Unei particule materiale care posedă o energie E şi un moment $p = mv$, el îi asociază o mişcare ondulatorie de frecvenţă ν, definită prin relaţia : $E = h\nu$. Aplicînd transformările lui Lorentz la undele staţionare asociate particulei, a putut stabili relaţia :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p},$$

denumită ecuaţia lui de Broglie, confirmată prin experienţele de mai tîrziu, descrise în capitolul precedent. Undele asociate particulelor materiale, a căror natură rămîne momentan nedefinită, au fost numite *unde materiale.*

1. ECUAŢIILE LUI SCHRÖDINGER

Deşi importante, rezultatele privind natura dualã a particulelor materiale formulate în capitolul precedent, nu constituie încă *o nouă mecanică* cu ajutorul căreia să se abordeze problemele mişcării particulelor, ale interacţiilor dintre ele, dintre ele şi agenţii fizici. Pentru o asemenea abordare trebuie stabilite *ecuaţiile fundamentale* din noua mecanică. Pe două căi se poate ajunge la acest rezultat : plecînd de la o bază axiomatică general-abstractă sau menţinînd o oarecare legătură cu fizica clasică. Vom da preferinţă acestei din urmă căi [2]).

---

[1]) L. DE BROGLIE, Thèse de doctorat, Paris, 1924. *Journ. de Phys.*, 1, 1 (1926).

[2]) Pentru o abordare axiomatică se poate consulta : D. R. BATES, „Quantum Theory", New York, London, I, 1961; p. 31 (articolul redactat de H. Margenau).
H. EYRING, J. WALTER, G. E. KIMBALL, „Quantum Chemistry", New York, London, Sidney, 1967, p. 7 şi următoare.
V. S. VLADIMIROV, M. K. POLIVANOV, *Vestnik Akad. Nauk SSSR*, 1, 7 (1975).

BCU CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a crea noua mecanică se poate utiliza — ca model — analogia stabilită de Hamilton, cu peste 100 de ani în urmă, între optica geometrică și dinamica clasică. De data aceasta va trebui însă ca analogia să pornească de la existența undelor materiale ale lui de Broglie, condiție necesară pentru a putea ajunge la o mecanică concordantă cu noile date experimentale consemnate în capitolul precedent.

În optica geometrică, traiectoriile razelor luminoase pot fi calculate cu ajutorul principiului lui Fermat, dat de relația:

$$\delta \int_{P_0}^{P_1} n \, \mathrm{d}s = 0 \quad \text{sau} \quad \delta \int_{P_0}^{P_1} \frac{\mathrm{d}s}{u} = 0, \qquad \text{(XIV, 1—1)}$$

în care indicele de refracție n este o funcție de poziție; u reprezintă viteza de fază.

Traiectoriile punctelor materiale, pentru care este valabilă dinamica clasică, satisfac, la rîndul lor, principiul lui Hamilton:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L \, \mathrm{d}t = 0,$$

L fiind funcția lui Lagrange, egală cu diferența $E_c - E_p$ dintre energia cinetică E_c și energia potențială E_p a sistemului. Cum suma $E_c + E_p$ este egală cu energia E, principiul lui Hamilton devine:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (2E_c - E) \, \mathrm{d}t = 0$$

sau:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2E_c \, \mathrm{d}t = \delta \int_{t_0}^{t_1} mv^2 \, \mathrm{d}t = 0,$$

deoarece E nu depinde de timp. Introducînd drumul ca variabilă de integrare în locul timpului, rezultă:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} mv^2 \, \mathrm{d}t = \delta \int_{t_0}^{t_1} mv \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t} \, \mathrm{d}t = \delta \int_{P_0}^{P_1} mv \, \mathrm{d}s = 0.$$

Cum masa m este constantă:

$$\delta \int_{P_0}^{P_1} v \, \mathrm{d}s = 0. \qquad \text{(XIV, 1—2)}$$

Comparînd ecuațiile (XIV, 1—1) și (XIV, 1—2) rezultă că dacă vrem să asociem unde unei particule care se mișcă după legile mecanicii, trebuie ca viteza de fază u să fie proporțională cu $\frac{1}{v}$, pentru ca principiul lui

Fermat să-și păstreze valabilitatea și pentru aceste unde. Din legea conservării energiei:

$$\frac{m v^2}{2} + E_p = E,$$

rezultă succesiv:

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}(E - E_p)}\ , \quad u = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(E - E_p)}}. \qquad \text{(XIV, 1—3)}$$

Pentru a elabora noua mecanică trebuie să ținem seamă de caracterul ondulator al particulei și cu ajutorul ecuației $E = h\nu$ să introducem o frecvență. Ecuația precedentă ia atunci forma:

$$v = \sqrt{\frac{2}{m}(h\nu - E_p)}, \qquad u = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(h\nu - E_p)}}. \qquad \text{(XIV, 1—4)}$$

Viteza de fază va depinde deci de ν: are loc o dispersie a undei astfel introdusă.

Într-un mediu dispersiv trebuie să deosebim între viteza de fază u și o viteză de grupă u_g. Punînd condiția ca viteza de grupă să fie identică cu viteza punctului material și ținînd seamă de expresia vitezei de grupă se poate scrie:

$$\frac{1}{v} = \frac{\mathrm{d}\frac{\nu}{u}}{\mathrm{d}\nu} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m}(h\nu - E_p)}}. \qquad \text{(XIV, 1—5)}$$

Integrînd, se obține:

$$\frac{\nu}{u} = \int \frac{\mathrm{d}\nu}{\sqrt{\frac{2}{m}(h\nu - E_p)}} = \frac{1}{h}\sqrt{2\,m(h\nu - E_p)}\ . \qquad \text{(XIV, 1—6)}$$

Se poate deci stabili o lege de dispersie care să îndeplinească pe de o parte condiția $v \sim \frac{1}{u}$, iar pe de altă parte viteza de grupă u_g să fie egală cu viteza punctului material — a particulei.

Din ecuația precedentă rezultă:

$$u = \frac{h\nu}{\sqrt{2m(h\nu - E_p)}} = \frac{h\nu}{\sqrt{2\,m(E - E_p)}}\ . \qquad \text{(XIV, 1—7)}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lungimii de undă îi revine expresia :

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2m(h\nu - E_p)}} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - E_p)}} = \frac{h}{\sqrt{2mE_c}} = \frac{h}{mv} \,. \quad \text{(XIV,1 —8)}$$

Ecuaţia (XIV, 1—7) conţine deci condiţiile : $E = h\nu$ şi $\lambda = \frac{h}{mv}$, în care se oglindeşte natura ondulatorie a particulei.

În continuare, Schrödinger[1] a propus, ca ecuaţie fundamentală, pentru noua mecanică cuantică, binecunoscuta ecuaţie a undelor :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \text{ sau } \Delta \Psi = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \,. \quad \text{(XIV, 1—9)}$$

Expresia :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \,.$$

este operatorul lui Laplace.

Semnificarea funcţiei de undă Ψ rămîne de determinat. Vom menţiona doar că pătratul său sau produsul $\Psi \overset{*}{\Psi}$ ($\overset{*}{\Psi}$, conjugata complexă) este o măsură a intensităţii radiaţiei corpusculare, aşa cum în optică, pătratul mărimii din ecuaţia undelor măsoară intensitatea luminoasă.

Adoptînd, în continuare, procedeul din teoria undelor, vom presupune că dependenţa de timp a mărimii Ψ poate fi exprimată printr-o funcţie periodică, adică :

$$\Psi = \psi(x, y, z) e^{\pm 2\pi i \nu t} = \psi(x, y, z) e^{\pm \frac{2\pi i E}{h} t} \,. \quad \text{(XIV, 1—10)}$$

Din ecuaţiile (XIV, 1—7), (XIV, 1—9) şi (XIV, 1—10) rezultă :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\psi = 0 \text{ sau}$$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p)\, \psi = 0. \quad \text{(XIV, 1—11)}$$

Este ecuaţia din noua mecanică cuantică, denumită *ecuaţia lui Schrödinger* în care ψ este „funcţia amplitudinilor". Pentru mecanica atomică ea are aceeaşi importanţă ca şi ecuaţiile din dinamica clasică pentru mecanica cerească.

---

[1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **79**, 361, 489, 734 (1926).
„Abhandlungen zur Wellenmechanik", Leipzig, 1928.

Pătratul funcției de undă ψ, mai exact produsul $\psi\overset{*}{\psi}$ ($\overset{*}{\psi}$, funcția complex-conjugată) fiind proporțional cu intensitatea, expresiile :

$$\psi^2 d\tau \text{ sau } \psi\overset{*}{\psi} d\tau$$

reprezintă probabilitatea ca particula considerată să se afle în elementul de volum $d\tau = dx\, dy\, dz$.

Cînd particula se mișcă liber, adică în absența unei interacții cu alte particule sau cu agenți fizici externi, $E_p = 0$ și ecuația (XIV, 1—11) devine :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_c\psi = 0 \text{ sau}$$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_c\psi = 0. \qquad \text{(XIV, 1—12)}$$

E_c reprezintă energia cinetică la care se reduce acum energia E.

Cînd energia potențială E_p depinde numai de distanța r la un punct fix, pe care-l alegem ca origine a axelor de coordonate ($x=0$, $y=0$, $z=0$), rezultă *ecuația* lui Schrödinger cu *simetrie sferică*. Tratarea sa este facilitată introducînd coordonatele sferice r, ϑ și φ, de care coordonatele rectangulare x, y, z sînt legate prin cunoscutele relații de transformare :

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi,\quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi,\quad z = r\cos\vartheta\,;\quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

în care :

$$0 \leqslant r \leqslant \infty\,;\ 0 \leqslant \vartheta \leqslant \pi\,;\ 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi.$$

Ecuația (XIV, 1—11) ia atunci forma :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\times$$

$$\times\left(E - E_p(r)\right)\psi = 0, \qquad \text{(XIV, 1—13)}$$

care se poate obține pe cale elementară (dar laborioasă) aplicînd ecuației (XIV, 1—11) relațiile precedente de transformare. Mai simplu se obține după reguli din analiza vectorială, punînd $\Delta\psi = \text{div grad}\,\psi$ și transformînd acest rezultat după reguli de derivare a vectorilor[1]. Operatorul lui Laplace devine, în coordonate sferice :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \qquad \text{(XIV, 1—14)}$$

[1] A se vedea spre exemplu : G. Joos, „Lehrbuch der theoretischen Physik", Leipzig, 1939, p. 35.
H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, „Quantum Chemistry", New York, London, Sidney, 1967, p. 363.

BCU CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Elementul de volum $d\tau$ este egal cu $r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$.

Cînd simetria este cilindrică, se introduc, de preferință, coordonate cilindrice :

$$x = r\cos\vartheta, \quad y = r\sin\vartheta, \quad z = z.$$

În acest sistem laplacianul este dat de expresia :

$$\Delta = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \qquad \text{(XIV, 1—15)}$$

iar elementul de volum $d\tau = r\,dr\,d\vartheta\,dz$.

Ecuația lui Schrödinger este valabilă numai dacă dependența de timp a funcției Ψ este dată de relația (XIV, 1—10), adică numai pentru oscilații armonice de frecvența $\nu = \frac{E}{h}$. Să eliminăm această particularizare. Să înmulțim, în acest scop, ecuația (XIV, 1—11) cu $e^{\pm 2\pi i\nu t}$, cînd rezultă :

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\Psi = 0. \qquad \text{(XIV, 1—16)}$$

O ecuație de forma (XIV, 1—11) este deci valabilă și pentru funcția de undă Ψ. Totodată derivînd ecuația (XIV, 1—10) în raport cu timpul, rezultă :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \pm\frac{2\pi i}{h}E\Psi. \qquad \text{(XIV, 1—17)}$$

Eliminînd energia E între ultimele două ecuații se obține ecuația :

$$\Delta\Psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_p\Psi \pm \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0. \qquad \text{(XIV, 1—18)}$$

Este ecuația lui Schrödinger *dependentă de timp*. Lipsind parametrul E, ea nu mai depinde de o frecvență anumită $\nu = \frac{E}{h}$ ci de expresia generală $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$. Valabilitatea sa nu se mai limitează la satisfacerea ecuației (XIV, 1—10).

De observat că ecuația (XIV, 1—18) conținînd numai prima derivată a funcției Ψ în raport cu timpul, are mai multă asemănare cu ecuația diferențială de conducție a căldurii decît cu ecuația undelor. Se deosebește însă de prima căci derivata $\frac{\partial\Psi}{\partial t}$ are coeficient pur imaginar. De aici ur-

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mează că funcţia generală de unde Ψ este complexă, iar (XIV, 1—18) se poate desface în două ecuaţii :

$$\Delta\Psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_p \Psi + \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0,$$

$$\Delta\overset{*}{\Psi} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_p \overset{*}{\Psi} - \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \overset{*}{\Psi}}{\partial t} = 0, \qquad \text{(XIV, 1—19)}$$

$\overset{*}{\Psi}$ fiind funcţia complex-conjugată.

Ecuaţiile (XIV, 1—11), (XIV, 1—12), (XIV, 1—13), (XIV, 1—18) şi (XIV, 1—19) sînt valabile numai pentru o singură particulă — pentru un singur punct material. Ecuaţia lui Schrödinger pentru mai multe particule — *pentru mai multe corpuri* — nu se poate deduce riguros cu mijloace teoretice elementare. De aceea, pentru a rămîne într-un cadru elementar,o vom stabili prin consideraţii accesibile, cu caracter numai plauzibil.

Să considerăm mai întîi două particule libere — 1 şi 2 — de masă m_1 şi m_2 separate printr-o mare distanţă, cărora le revin funcţiile de undă $\psi_1(x_1, y_1, z_1)$ şi $\psi_2(x_2, y_2, z_2)$. Deoarece $\psi_1^2(x_1, y_1, z_1)\,d\tau_1$ reprezintă probabilitatea ca particula 1 să se găsească în volumul elementar $d\tau_1$, iar $\psi_2^2(x_2, y_2, z_2)d\tau_2$ probabilitatea ca particula 2 să se afle în volumul elementar $d\tau_2$, atunci probabilitatea ca cele două particule să se găsească *concomitent* prima în $d\tau_1$, a doua în $d\tau_2$ este dată, conform regulilor elementare din calculul probabilităţilor, de produsul $\psi_1^2(x_1, y_1, z_1)d\tau_1 \cdot \psi_2^2(x_2, y_2, z_2)d\tau_2$. De aici urmează că funcţia de undă rezultantă $\psi\,(1, 2)$ este egală cu produsul $\psi_1\,\psi_2$: $\psi_1\,\psi_2 = \psi\,(1, 2)$. Sistemul fiind format din particule independente, $E_P = 0$ şi starea lor va fi dată prin ecuaţii de forma (XIV, 1—12). Înmulţind acum ecuaţia lui Schrödinger pentru particula 1 cu ψ_2 rezultă :

$$\left[\frac{\partial^2\psi_1}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi_1}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi_1}{\partial z_1^2} + \frac{8\pi^2 m_1}{h^2} E_{c.1}\psi_1\right]\psi_2 = 0.$$

O ecuaţie similară se obţine înmulţind ecuaţia lui Schrödinger pentru particula 2 cu ψ_1 :

$$\left[\frac{\partial^2\psi_2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi_2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi_2}{\partial z_2^2} + \frac{8\pi^2 m_2}{h^2} E_{c.2}\psi_2\right]\psi_1 = 0.$$

Împărţind prima ecuaţie cu m_1, a doua cu m_2, adunîndu-le şi observînd că

$$\frac{\partial^2\psi(1,2)}{\partial x_1^2} = \psi_2 \frac{\partial^2\psi_1}{\partial x_1^2} \text{ etc.}\ldots, \text{ rezultă :}$$

$$\frac{1}{m_1}\left[\frac{\partial^2\psi(1,2)}{\partial x_1^2} + \ldots\right] + \frac{1}{m_2}\left[\frac{\partial^2\psi(1,2)}{\partial x_2^2} + \ldots\right] + \frac{8\pi^2}{h^2} E_c\psi(1,2) = 0,$$

unde $E_c = E_{c.1} + E_{c.2}$.

Cîtă vreme particulele sînt libere, departe una de alta şi fără interacţii, ecuaţia precedentă este riguros valabilă. Vom presupune că ea îşi păstrează valabilitatea şi la apropierea particulelor, cînd între ele se exercită interacţii, cu condiţia să se introducă acum energia potenţială a sistemului E_p, utilizînd egalitatea $E_c = E - E_p$. Ecuaţia precedentă ia deci forma :

$$\frac{1}{m_1}\Delta_1\psi(1,2) + \frac{1}{m_2}\Delta_2\psi(1,2) + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - E_p)\psi(1,2) = 0. \qquad \text{(XIV, 1—20)}$$

Ea este valabilă pentru două particule. Funcţia $\psi(1, 2)$ se desfăşoară într-un spaţiu cu $3 \times 2 = 6$ dimensiuni.

Acum se poate trece uşor la cazul general a N corpuri (particule). Însemnînd cu ψ funcţia de undă pentru un spaţiu cu $3N$ dimensiuni $(x_1, y_1, z_1, \ldots x_N\, y_N\, z_N)$, ecuaţia pentru cele N particule devine :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{m_i}\Delta_i\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - E_p)\psi = 0. \qquad \text{(XIV, 1—21)}$$

Este ecuaţia lui Schrödinger *pentru mai multe corpuri* (particule) de masele $m_1, m_2, \ldots, m_N$.

2. FUNCŢII ŞI VALORI PROPRII. ORTOGONALIZARE. NORMALIZARE

Funcţia ψ nu este complet determinată prin ecuaţia diferenţială (XIV, 1—11) : mai trebuie adăugate pentru a o determina, condiţiile „la limită" şi eventuale „condiţii iniţiale". Cu ajutorul „condiţiilor la limită", se aleg din totalitatea soluţiilor ecuaţiei diferenţiale, aşa-numitele *funcţii proprii* care reprezintă soluţii reale, fizice, ale problemei date. De asemenea nu sînt fizic permise toate valorile parametrului E din ecuaţia diferenţială (XIV, 1—11) ci numai valori determinate, numite *valori proprii*.

Prin condiţiile la limită se cere ca ψ să fie continuă, finită şi biunivocă, pentru toate valorile permise ale variabilelor independente. Aceste condiţii generale se dovedesc suficiente pentru rezolvarea problemelor cuanto-mecanice.

Cînd la fiecare valoare proprie E_n corespunde o singură funcţie proprie $\psi_n(x, y, z)$, sistemul este numit *nedegenerat*. Dacă la o valoare proprie E_n revin mai multe funcţii proprii, diferite între ele, sistemul este *degenerat*.

Să deducem mai întîi cîteva proprietăţi generale ale funcţiilor proprii. În acest scop să începem cu sisteme nedegenerate. Fie E_n şi E_m două valori proprii, cărora le corespund funcţiile proprii ψ_n şi $\overset{*}{\psi}_m$. Ecuaţia lui Schrödinger fiind satisfăcută de ambele funcţii proprii, se poate scrie :

$$\Delta\psi_n + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_n - E_p)\psi_n \equiv 0,$$

$$\Delta\overset{*}{\psi}_m + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_m - E_p)\overset{*}{\psi}_m \equiv 0.$$

Să multiplicăm prima ecuație cu $\overset{*}{\psi}_m$, a doua cu ψ_n, să formăm diferența dintre rezultate și să integrăm pentru întregul spațiu τ. Se obține atunci :

$$\int\left(\overset{*}{\psi}_m \Delta\psi_n - \psi_n \Delta\overset{*}{\psi}_m\right) d\tau + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_n - E_m)\int\psi_n \overset{*}{\psi}_m d\tau = 0.$$

Aplicînd teorema lui Green asupra primului termen rezultă :

$$(E_n - E_m)\int\psi_n\overset{*}{\psi}_m d\tau = 0, \qquad \text{(XIV, 2—1)}$$

deoarece integrala de suprafață este nulă în fiecare caz. Cum $E_n \neq E_m$, se obține condiția :

$$\int\psi_n \overset{*}{\psi}_m d\tau = 0. \qquad \text{(XIV, 2—2)}$$

Cînd ambele funcții proprii sînt reale, condiția devine :

$$\int\psi_n \psi_m d\tau = 0. \qquad \text{(XIV, 2—3)}$$

Proprietatea funcțiilor proprii exprimată prin relațiile (XIV, 2—1) și (XIV, 2—2) se numește *ortogonalitate* : funcțiile ψ_n, ψ_m sînt ortogonale.

Relațiile precedente își păstrează valabilitatea și atunci cînd $m = n$. Cum în acest caz $E_n - E_m = 0$, integralele rezultate :

$$\int\psi_n\overset{*}{\psi}_n d\tau, \quad \int\psi_n^2 d\tau$$

sînt în general diferite de zero. Deoarece ele reprezintă probabilitatea ca particula să se găsească undeva în spațiu :

$$\int\psi_n\overset{*}{\psi}_n d\tau = 1, \qquad \text{(XIV, 2—4)}$$

fiindcă acest eveniment reprezintă o certitudine, pentru care probabilitatea ia valoarea unitate. Pentru funcția proprie reală rezultă de asemenea :

$$\int\psi_n^2 d\tau = 1. \qquad \text{(XIV, 2—5)}$$

Funcțiile proprii ψ_n care îndeplinesc condițiile (XIV, 2—4) și (XIV, 2—5) se numesc *normalizate* : Totalitatea soluțiilor care satisfac ecuația lui Schrödinger formează deci un sistem ortogonal și normalizat de funcții proprii.

Să considerăm acum un sistem degenerat. Deoarece în acest caz $E_n - E_m = 0$, din ecuațiile (XIV, 2—2) și (XIV, 2—3) nu mai rezultă nemijlocit ortogonalitatea funcțiilor ψ_n, $\overset{*}{\psi}_m$ sau ψ_n, ψ_m. Se procedează

atunci la formarea de combinaţii liniare din funcţiile proprii care corespund la aceeaşi valoare proprie. Aceste combinaţii sînt de asemenea funcţii proprii ale ecuaţiei diferenţiale (XIV, 1—11). Alegerea constantelor din combinaţiile liniare se poate face într-o infinitate de moduri. Alegîndu-le convenabil se pot obţine combinaţii ortogonale, atît între ele cît şi cu funcţiile proprii iniţiale. Rezultă astfel că şi pentru sistemele degenerate funcţiile proprii formează un sistem ortogonal.

Condiţia de ortogonalitate (XIV, 2—2) sau (XIV, 2—3) îşi poate găsi o aplicaţie importantă la dezvoltarea unei funcţii arbitrare $F(x, y, z)$ într-o serie de funcţii ortogonale :

$$F(x,y,z)=c_1\psi_1(x,y,z)+c_2\psi_2(x,y,z)+\ldots+c_n\psi_n(x,y,z)+\ldots=\sum_n^{\infty} c_n\psi_n(x,y,z). \qquad \text{(XIV, 2—6)}$$

Problema se reduce la determinarea coeficienţilor c_n. În acest scop, pentru determinarea coeficientului c_k, spre exemplu, se înmulţeşte (XIV, 2—6) cu $\overset{*}{\psi}_k$ şi se integrează pentru domeniul dorit, cînd se obţine :

$$\int F\overset{*}{\psi}_k d\tau = \int \sum_n^{\infty} c_n\psi_n\overset{*}{\psi}_k d\tau.$$

Comutînd suma cu integrala, ceea ce este permis cînd seria este uniform convergentă, rezultă :

$$\int F\overset{*}{\psi}_k d\tau = \sum_n^{\infty} c_n \int \psi_n\overset{*}{\psi}_k d\tau.$$

În urma condiţiei de ortogonalitate, toate integralele din dreapta egalităţii sînt nule afară de

$$\int \psi_k\overset{*}{\psi}_k d\tau,$$

căreia revenindu-i valoarea 1, se obţine :

$$c_k = \int F\overset{*}{\psi}_k d\tau. \qquad \text{(XIV, 2—7)}$$

În acelaşi fel se obţin ceilalţi coeficienţi din seria (XIV, 2—6) de funcţii proprii, presupunînd evident că sînt îndeplinite condiţiile de convergenţă.

Integrala formată cu funcţia Ψ :

$$\int \Psi\overset{*}{\Psi} d\tau = 1 \qquad \text{(XIV, 2—8)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se normează de asemenea „la unitate". Ținînd seamă de (XIV, 1—10) o soluție particulară a ecuației (XIV, 1—16) este de forma :

$$\Psi_n = a_n \psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} Et},$$

iar soluția generală :

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}. \qquad \text{(XIV, 2—9)}$$

Acesteia i se alătură complex-conjugata :

$$\overset{*}{\Psi} = \sum_{n=1}^{\infty} \overset{*}{a}_n \overset{*}{\psi}_n e^{\frac{2\pi i}{h} Et}. \qquad \text{(XIV, 2—10)}$$

Din integrala (XIV, 2—8) rezultă, după comutarea între sumă și integrală :

$$\int \Psi \overset{*}{\Psi} d\tau = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \overset{*}{a}_n \int \psi_n \psi_n d\tau + \sum_n \sum_m a_n \overset{*}{a}_m e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_m)t} \int \psi_n \overset{*}{\psi}_m d\tau.$$

În termenul al doilea din dreapta egalității, integralele se anulează ca urmare a condiției de ortogonalitate, pe cînd fiecare integrală din primul termen este egală cu unitatea. Din (XIV, 2—4) și (XIV, 2—5) rezultă deci :

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \overset{*}{a}_n = 1. \qquad \text{(XIV, 2—11)}$$

3. OPERATORI ÎN MECANICA CUANTICĂ

Consecințe importante decurg din legătura care poate fi stabilită între ecuația clasică de mișcare și ecuațiile lui Schrödinger. Să considerăm mai întîi mișcarea unei particule de masă m, într-un spațiu în care energia sa potențială este E_p. În mecanica clasică, mișcarea particulei este descrisă cu ajutorul ecuației lui Hamilton :

$$H(x, y, z ; p_x, p_y, p_z ; t) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + E_p\,(x,y,z) = E \text{ (XIV, 3—1)}$$

în care p_x, p_y, p_z sînt momentele liniare, iar :

$$\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

reprezintă energia cinetică E_c a particulei.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acestei ecuații clasice putem face să-i corespundă o ecuație cuantică de mișcare, efectuînd în membrii săi substituțiile :

$$p_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, p_y = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, p_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}; E = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{(XIV, 3—2)}$$

și aplicînd rezultatul asupra funcției de undă Ψ. Se obține astfel ecuația :

$$H\left(x, y, z; \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \ldots; t\right)\Psi(x, y, z; t) = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x, y, z; t). \qquad \text{(XIV, 3—3)}$$

Expresia $H\left(x, y, z; \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \ldots; t\right)$ este *operatorul lui Hamilton* sau *hamiltonianul* sistemului. Din (XIV, 3—1), (XIV, 3—2) și (XIV, 3—3) rezultă următoarea formă explicită a operatorului :

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + E_p = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t},$$

sau : (XIV, 3—4)

$$H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta + E_p = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}.$$

Aplicînd hamiltonianul asupra funcției de undă Ψ, se obține :

$$\Delta\Psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2}E_p\Psi + \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = 0.$$

Este una din cele două ecuații ale lui Schrödinger dependente de timp din (XIV, 1—19).

Punînd în (XIV, 3—4) :

$$\Psi = \psi(x, y, z)e^{\pm\frac{2\pi i}{h}Et},$$

ca și în (XIV, 1—10), rezultă :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + E_p\psi = E\psi$$

sau :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - E_p)\psi = 0.$$

Regăsim ecuația lui Schrödinger pentru amplitudini (XIV, 1—11).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ținînd seama de semnificarea hamiltonianului H, cele două ecuații ale lui Schrödinger pot fi scrise astfel :

$$H\Psi = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \qquad \text{(XIV, 3—5)}$$

$$H\psi = E\psi, \qquad \text{(XIV, 3—6)}$$

forme care se întîlnesc frecvent. Pentru o particulă care se mișcă liber, $E_p = 0$, iar hamiltonianul devine :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = E_c \quad \text{sau :} \quad H = \frac{-h^2}{8\pi^2 m}\Delta = E_c. \qquad \text{(XIV, 3—7)}$$

Energia E se reduce acum la partea cinetică E_c. Operînd asupra funcției ψ se regăsește ecuația (XIV, 1—12).

Să considerăm acum un sistem format din mai multe particule. Funcția lui Hamilton se exprimă, în acest caz, cu ajutorul coordonatelor și momentelor generalizate $q_1, q_2, \ldots, q_n$ și respectiv $p_1, p_2, \ldots, p_n$:

$$H(q_1, q_2, \ldots, q_n ; p_1, p_2, \ldots, p_n ; t) = \sum \frac{1}{2m_k} p_k^2 + E_p(q_1, q_2, \ldots q_n) = E. \qquad \text{(XIV, 3—8)}$$

Relațiile de corespondență (XIV, 3—2) devin :

$$p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, \quad E = \frac{i\,h}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \text{(XIV, 3—9)}$$

p_k, q_k și E, t fiind variabile conjugate.

Hamiltonianul $H\left(q_1 \ldots q_n ; \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_1} \ldots \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_n} ; t\right)$ ia forma explicită :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum\frac{1}{2m_k}\frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + E_p = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial t}. \qquad \text{(XIV, 3—10)}$$

Introducînd condiția (XIV, 1—10), hamiltonianul devine :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum\frac{1}{2m_k}\frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + E_p = E. \qquad \text{(XIV, 3—11)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd în loc de q_k coordonatele $x_k\ y_k\ z_k$, rezultă :

$$\mathrm{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2}\sum\frac{1}{2m_k}\Delta_k + E_p = E, \qquad \text{(XIV, 3—12)}$$

unde Δ_k este operatorul lui Laplace. Operînd asupra funcţiei de undă ψ, se obţine ecuaţia lui Schrödinger pentru mai multe corpuri (particule) (XIV, 1—21).

Relaţiile de corespondenţă (XIV, 3—2) şi (XIV, 3—9) permit deci să se deducă ecuaţiile lui Schrödinger plecînd de la ecuaţia lui Hamilton din mecanica clasică, înlocuind momentele şi energia prin *operatori diferenţiali* determinaţi. Dată fiind importanţa operatorilor în mecanica cuantică, prezentăm în cele ce urmează cîteva din principalele lor proprietăţi şi aplicaţii.

Definim *operatorul* ca o regulă prin care, dintr-o funcţie dată, se poate obţine o altă funcţie. Regula poate consta din multiplicarea funcţiei dată $f(x)$ cu o constantă m sau cu variabila x, x^2..., din împărţirea acesteia printr-o constantă n sau o funcţie $u(x)$ sau din derivarea ori integrarea sa în raport cu x, aşa cum reiese din exemplele următoare :

$$F(x) = mf(x);\ F(x) = xf(x);\ F(x) = \frac{f(x)}{n};\ F(x) = \frac{f(x)}{u(x)};\ F(x) = \frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x};\ F(x) = \int_{x_0}^{x_1} f(x)\,\mathrm{d}x.$$

Clasa de operaţii care transformă o funcţie $f(x)$ în $F(x)$ se însemnează printr-un simbol anumit : este simbolul operatorului. Vom utiliza ca simboluri litere drepte. Spre exemplu :

$$F(x) = \mathrm{A}f(x), \qquad \text{(XIV, 3—13)}$$

unde A este simbolul operatorului.

Să ne oprim momentan numai la operatorii diferenţiali de forma :

$$\mathrm{A} = a_0 + a_1\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} + a_2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \ldots, \qquad \text{(XIV, 3—14)}$$

în care coeficienţii a_i sînt funcţii de x. Expresia simbolică (XIV, 3—14) nu reprezintă încă o ecuaţie dar devine ecuaţie cînd este aplicată asupra unui operand, reprezentat printr-o funcţie $f(x)$:

$$F(x) = a_0 f(x) + a_1\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} + a_2\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}x^2} + \ldots$$

Doi operatori liniari A şi B satisfac relaţiile :

$$\mathrm{A}(f_1 + f_2) = \mathrm{A}f_1 + \mathrm{A}f_2;\ \mathrm{B}(f_1 + f_2) = \mathrm{B}f_1 + \mathrm{B}f_2.$$

Suma operatorilor poate fi definită prin ecuaţia :

$$(\mathrm{A} + \mathrm{B})f = \mathrm{A}f + \mathrm{B}f.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Produsul este definit prin ecuația:

$$ABf = A(Bf);\ AB \neq BA.$$

Operatorii diferențiali nu sînt în general comutativi în raport cu înmulțirea. Un operator poate fi aplicat de două sau de mai multe ori succesiv asupra aceleiași funcții, ceea ce se indică prin exponenți:

$$AAf = A^2f;\ AAAf = A^3f;\ \text{etc...}$$

Cu puterile sale proprii produsul operatorilor este comutabil:

$$A^nA^m = A^mA^n;\ A^nA^m - A^mA^n = 0,$$

n și m fiind întregi.

Fie un operator P care aplicat funcției $\varphi(x)$ rezultă un multiplu p al acestei funcții:

$$P\varphi(x) = p\varphi(x), \qquad \text{(XIV, 3—15)}$$

p fiind o constantă independentă de x. Funcția $\varphi(x)$ este atunci o *funcție proprie* iar p o *valoare proprie* a sistemului. Astfel $\varphi(x) = e^{kx}$ este o funcție proprie, iar k o valoare proprie pentru operatorul $P = \frac{d}{dx}$. Tot astfel $\sin kx$, $\cos kx$ și $-k^2$ sînt, respectiv, funcții și valori proprii pentru operatorul $P = \frac{d^2}{dx^2}$. În (XIV, 3—6), ψ reprezintă un sistem de funcții proprii, iar E de valori proprii pentru hamiltonianul H.

În (XIV, 3—15), p poate lua fie valori discrete, fie valori continue. În primul caz funcțiile și valorile proprii se prevăd cu indici:

$$P_{\varphi n} = p_n \varphi_n. \qquad \text{(XIV, 3—16)}$$

Fie un operator A și două funcții $u(x)$ și $v(x)$. Să presupunem că integrala $\int u^* Av dx$ există. Fie $\overset{*}{A}$ operatorul format din A, schimbînd semnul numărului „i". Dacă condiția:

$$\int u^* Av\, dx = \int (\overset{**}{A}u)v\, dx \qquad \text{(XIV, 3—17)}$$

este îndeplinită, operatorul este *hermitic* (Hermitian).

Operatorul Hermitian are proprietatea că valorile sale proprii sînt reale. Într-adevăr să considerăm o funcție proprie și o valoare proprie a a operatorului A:

$$A\psi = a\psi$$

și conjugata sa:

$$\overset{*}{A}\overset{*}{\psi} = a\overset{*}{\psi}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să înmulțim prima din ecuații cu $\overset{*}{\psi}$ la stînga și a doua cu ψ la dreapta și să integrăm:

$$\int \overset{*}{\psi} A\psi \, dx = a \int \overset{*}{\psi}\psi \, dx,$$

$$\int (\overset{*}{A}\overset{*}{\psi})\psi \, dx = \overset{*}{a} \int \overset{*}{\psi}\psi \, dx.$$

Dacă A este hermitic, atunci expresiile din dreapta egalității sînt egale și deci $a = \overset{*}{a}$ ceea ce ne arată că și $\overset{*}{a}$ este real.

În rîndurile de sus au fost considerate funcții de o singură variabilă. Operatorii și funcțiile pot fi de mai multe variabile cum sînt funcțiile de undă ψ și operatorul lui Laplace, operatorul lui Hamilton. Cele stabilite mai înainte rămîn valabile dar în locul integralelor simple urmează să se efectueze integrale multiple.

Ca aplicație să arătăm că hamiltonianul din (XIV, 3—6) este Hermitian, adică:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} H\psi \, dx \, dy \, dz = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi \overset{**}{H\varphi} \, dx \, dy \, dz.$$

Deoarece $H = \overset{*}{H}$, condiția precedentă devine:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} H\psi \, dx \, dy \, dz = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi H \overset{*}{\varphi} \, dx \, dy \, dz.$$

Condiția este îndeplinită cînd φ și ψ se anulează la infinit. Să considerăm mai întîi operatorul $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, cînd putem scrie succesiv:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \, dx \, dy \, dz = \iiint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx \, dy \, dz =$$

$$= \iint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dy \, dz \Bigg|_{-\infty}^{+\infty} - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \overset{*}{\varphi}}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx \, dy \, dz.$$

Prima integrală din dreapta egalității este nulă deoarece funcția $\overset{*}{\psi}$ este nulă, iar derivata $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ este finită sau nulă. Deci:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\varphi} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \, dx \, dy \, dz = - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \overset{*}{\varphi}}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx \, dy \, dz.$$

Pe aceeași cale se găsește:

$$\iiint_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{\partial^2 \overset{*}{\varphi}}{\partial x^2} \, dx \, dy \, dz = - \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \overset{*}{\varphi}}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \, dx \, dy \, dz.$$

Operatorul $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ și la fel operatorii $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$ sînt astfel Hermitieni. Operatorul lui Hamilton H, fiind suma acestor operatori hermitici este Hermitian. În consecință valorile proprii E din (XIV, 3—6) sînt reale.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De importanță tot așa de mare ca Hamiltonianul sînt *operatorii momentelor unghiulare*. Pentru o singură particulă momentul unghiular în raport cu originea axelor este dat de relația :

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}, \qquad \text{(XIV, 3—18)}$$

în care mărimile scrise cu caracter gras reprezintă vectori : r, distanța de la origine iar p, momentul liniar. Semnul $\times$ indică înmulțirea vectorială. În coordonate carteziene, cei doi vectori pot fi reprezentați prin ecuațiile :

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{i}x + \boldsymbol{j}y + \boldsymbol{k}z; \; \boldsymbol{p} = \boldsymbol{i}p_x + \boldsymbol{j}p_y + \boldsymbol{k}p_z,$$

în care $\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{k}$ sînt vectorii unitari, iar p_x, p_y, p_z sînt proiecțiile momentelor liniare pe cele 3 axe. Formînd produsul vectorial și ținînd seamă de produsele vectorilor unitari ($\boldsymbol{i} \times \boldsymbol{j} = \boldsymbol{k}$ etc....) rezultă :

$$\boldsymbol{i}M_x + \boldsymbol{j}M_y + \boldsymbol{k}M_z = \boldsymbol{i}(yp_z - zp_y) + \boldsymbol{j}(zp_x - xp_z) + \boldsymbol{k}(xp_y - yp_x),$$

M_x, M_y, M_z fiind componentele momentului unghiular. Finalmente :

$$M_x = yp_z - zp_y; \; M_y = zp_x - xp_z; \; M_z = xp_y - yp_x. \qquad \text{(XIV, 3—19)}$$

Să se observe că din M_x se pot forma M_y și M_z prin permutarea circulară a coordonatelor. Înlocuind componentele momentului liniar prin operatorii cuantomecanici corespunzători se obțin operatorii componentelor momentelor unghiulare :

$$\mathrm{M}_x = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right); \quad \mathrm{M}_y = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right); \quad \mathrm{M}_z = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \qquad \text{(XIV, 3—20)}$$

Pătratul momentului unghiular este egal cu produsul său scalar.

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2. \qquad \text{(XIV, 3—21)}$$

Operatorii momentului unghiular în coordonate sferice se obțin utilizînd relațiile dintre coordonatele rectangulare și sferice, cînd rezultă [1]) :

$$\mathrm{M}_x = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right), \qquad \text{(XIV, 3—22)}$$

$$\mathrm{M}_y = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$\mathrm{M}_z = \frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}, \qquad \text{(XIV, 3—23)}$$

$$\mathrm{M}^2 = \frac{-h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right].$$

[1]) A se vedea pentru deducerea ecuațiilor (XIV, 3—22) : H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 40. Vezi și Apendice III.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Regulile de comutare pentru M_x, M_y, M_z se pot exprima ușor în coordonate rectangulare :

$$M_x M_y = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left(y\frac{\partial}{\partial x} + yz\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z}\right), \qquad \text{(XIV, 3—24)}$$

$$M_y M_x = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left(yz\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial z} - z^2\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} + x\frac{\partial}{\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial z}\right). \qquad \text{(XIV, 3—25)}$$

Formînd diferența, se obține :

$$M_x M_y - M_y M_x = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left(y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}\right) = \frac{ih}{2\pi}\frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) = \qquad \text{(XIV, 3—26)}$$

$$= \frac{ih}{2\pi} M_z$$

În același fel se obțin relațiile :

$$M_y M_z - M_z M_y = \frac{ih}{2\pi} M_x \text{ i } M_z M_x - M_x M_z = \frac{ih}{2\pi} M_y. \qquad \text{(XIV, 3—27)}$$

Considerăm acum comutarea $M^2 M_z$; rezultă imediat, exprimînd operatorii în coordonate sferice :

$$M^2 M_z - M_z M^2 = 0. \qquad \text{(XIV, 3—28)}$$

M^2 este deci comutabil cu M_z. Operatorii M_x, M_y, M_z fiind echivalenți, M^2 este de asemenea comutabil cu M_y și M_z, ceea ce rezultă și din expresiile operatorilor. Aceste reguli de comutare sînt valabile și pentru sisteme formate din mai multe particule :

$$M_x = \frac{h}{2\pi i}\sum_k\left(y_k\frac{\partial}{\partial z_k} - z_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right). \qquad \text{(XIV, 3—29)}$$

Alte două relații importante se obțin din (XIV, 3—27). Înmulțind prima relație cu „i" și adunînd cu a doua se obține :

$$M_z(M_x + i M_y) = (M_x + iM_y)\left(M_z + \frac{h}{2\pi}\right). \qquad \text{(XIV, 3—30)}$$

Este prima relație. Înlocuind în (XIV, 2—27), „i" prin „—i" și repetînd operația, rezultă a doua relație :

$$M_z(M_x - iM_y) = (M_x - iM_y)\left(M_z - \frac{h}{2\pi}\right). \qquad \text{(XIV, 3—31)}$$

Cele mai importante proprietăți ale operatorilor deduși mai sus și ale regulilor lor de comutare privesc valorile lor proprii. Deoarece M^2 și M_z sînt comutabili se poate găsi un set

de funcții care sînt funcțiile proprii ale ambilor operatori. Notînd aceste funcții cu $Y_{l,m}$, putem scrie:

$$M^2 Y_{l,m} = k_l Y_{l,m}, \qquad \text{(XIV, 3—32)}$$

$$M_z Y_{l,m'} = k_m Y_{l,m'} \qquad \text{(XIV, 3—33)}$$

k_l și k_m fiind valorile proprii ale operatorilor, diferențiate prin indicii l și m. Înlocuim M^2 prin componentele sale din (XIV, 3—21) rezultă:

$$\left(M_x^2 + M_y^2 + M_z^2\right) Y_{l,m} = k_l Y_{l,m}. \qquad \text{(XIV, 3—34)}$$

Aplicînd operatorul M_z asupra ecuației (XIV, 3—33) se obține:

$$M_z^2 Y_{l,m} = k_m^2 Y_{l,m}. \qquad \text{(XIV, 3—35)}$$

Din diferența dintre aceste două din urmă ecuații rezultă:

$$\left(M_x^2 + M_y^2\right) Y_{l,m} = \left(k_l - k_m^2\right) Y_{l,m}. \qquad \text{(XIV, 3—36)}$$

Deci $Y_{l,m}$ este funcție proprie și pentru operatorul $\left(M_x^2 + M_y^2\right)$.

Fie acum $Y_{l,m} = \sum_i c_i \psi_i$, unde ψ_i sînt funcții proprii ale operatorului M_x, adică:

$$M_x \psi_i = m_{x,i} \psi_i \quad \text{și} \quad M_x^2 \psi_i = m_{x,i}^2 \psi_i,$$

$m_{x,i}$ fiind valorile proprii ale operatorului M_x. Atunci:

$$M_x^2 Y_{l,m} = \sum c_i m^2_{x,i} \psi_i = \sum_n \sum_m a_{n,p} Y_{n,p}, \qquad \text{(XIV, 3—37)}$$

în care:

$$a_{l,m} = \int Y^m_{l,m} M_x^2 Y_{l,m} \, d\tau = \int \left(\sum c_i^* \psi_i^*\right)\left(\sum c_i m^2_{x,i} \psi_i\right) d\tau = \sum_i |c_i|^2 m^2_{xi}. \qquad \text{(XIV, 3—38)}$$

Procedînd în același fel pentru $M_y^2 Y_{l,m}$, se obțin expresiile:

$$M_y^2 Y_{l,m} = \sum_n \sum_p b_{n,p} Y_{l,p}; \quad b_{n,p} = \sum_i |d_i|^2 m^2_{yi}. \qquad \text{(XIV, 3—39)}$$

Comparînd (XIV, 3—36), (XIV, 3—37) și (XIV, 3—39), rezultă:

$$k_l - k_m^2 = \sum \left(|c_i|^2 m^2_{x,i} + |d_i|^2 m^2_{y,i}\right). \qquad \text{(XIV, 3—40)}$$

Cum M_x și M_y sînt hermitici, $m_{x,i}$ și $m_{y,i}$ sînt pozitivi și membrul al doilea al egalității este pozitiv.

Deci:

$$k_l \geqslant k_m. \qquad \text{(XIV, 3—40')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aplicînd acum operatorul (XIV, 3—30) asupra funcției $Y_{l,m}$, rezultă:

$$M_z[(M_x + i M_y) Y_{l,m}] = (M_x + i M_y)\left(M_z + \frac{h}{2\pi}\right) Y_{l,m} =$$

$$= \left(k_m + \frac{h}{2\pi}\right)(M_x + i M_y) Y_{l,m}. \qquad \text{(XIV, 3—41)}$$

$(M_x + i M_y) Y_{l,m}$ este deci o funcție proprie a operatorului M_x ale cărui valori proprii sînt $k_m + \frac{h}{2\pi}$ sau zero. Deoarece M^2 este comutabil cu fiecare din operatorii din (XIV, 3—30), $(M_x + i M_y) Y_{l,m}$ este încă o funcție proprie a lui M^2, cu valoare proprie k_l. Plecînd de la (XIV, 3—31) se poate arăta, în același fel, că $(M_x - i M_y) Y_{l,m}$ este funcție proprie a operatorului M_z, cu valorile proprii $k_m - \frac{h}{2\pi}$ sau zero și a operatorului M^2, cu valorile proprii k_l. Se pot obține deci o întreagă serie de funcții proprii ale operatorilor M^2 și M_z, avînd toate valorile proprii: k_l pentru M^2 dar valorile proprii:

$$\ldots k_m - \frac{2h}{2\pi},\ k_m - \frac{h}{2\pi} k_m,\ k_m + \frac{h}{2\pi},\ k_m + \frac{2h}{2\pi} \ldots$$

pentru M_z. Această serie de valori trebuie să se termine la ambele capete, deoarece conform condiției (XIV, 3—40), valorile proprii ale operatorului M_z trebuie să fie mai mici decît k_l. Să însemnăm cu $k_{m'}$ cea mai mică, iar cu $k_{m''}$ cea mai mare valoare proprie permisă a operatorului M_z, iar cu $Y_{l,m'}$ și $Y_{l,m''}$ funcțiile proprii corespunzătoare. Deoarece $(M_x + i M_y)$ este funcție proprie pentru M_z cu valoarea proprie $k_m + \frac{h}{2\pi}$ sau zero și prin ipoteză $k_{m''}$ este cea mai mare valoare proprie, conchidem că

$$(M_x + i M_y) Y_{l,m''} = 0. \qquad \text{(XIV, 3—41')}$$

Din motive asemănătoare:

$$(M_x - i M_y) Y_{l,m'} = 0. \qquad \text{(XIV, 3—42)}$$

Aplicînd operatorul $(M_x - i M_y)$ asupra ecuației (XIV, 3—41) se obține succesiv:

$$(M_x - i M_y)(M_x + i M_y) Y_{l,m''} = \left[M_x^2 + M_y^2 + i (M_x M_y - M_y M_x)\right] Y_{l,m''} =$$

$$= \left(M_x^2 + M_y^2 - \frac{h}{2\pi} M_z\right) Y_{l,m''} = \left(M^2 - M_z^2 - \frac{h}{2\pi} M_z\right) Y_{l,m''} = \qquad \text{(XIV, 3—43)}$$

$$= \left(k_l - k_{m''}^2 - \frac{h}{2\pi} k_{m''}\right) Y_{l,m''}.$$

Deci:

$$k_l = k_{m''}^2 + \frac{h}{2\pi} k_{m''}. \qquad \text{(XIV, 3—44)}$$

Aplicînd operatorul $(M_x + i M_y)$ asupra ecuației (XIV, 3—42), se obține de asemenea:

$$k_l = k_{m'}^2 - \frac{h}{2\pi} k_{m'}. \qquad \text{(XIV, 3—45)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru ca aceste două din urmă ecuații să fie compatibile cu condiția $k_{m''} > k_{m'}$ este necesară valabilitatea egalității $k_{m''} = k_{m'}$. Totodată după (XIV, 3—41), $k_{m''}$ trebuie să fie mai mare decît $k_{m'}$ cu un multiplu întreg de $\frac{h}{2\pi}$, adică egal cu $\frac{lh}{2\pi}$, unde $l=0, 1, 2, \ldots$ sau $\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \ldots$:

$$k_l = \left(\frac{l\,h}{2\pi}\right)^2 + \frac{h}{2\pi}\frac{lh}{2\pi} = l(l+1)\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,. \qquad \text{(XIV, 3—46)}$$

Valorile posibile ale lui k_m sînt atunci:

$$l\frac{h}{2\pi},\ (l-1)\frac{h}{2\pi}, \ldots 0, \frac{-h}{2\pi}, \ldots -l\frac{h}{2\pi}\,. \qquad \text{(XIV, 3—47)}$$

Punînd:

$$k_m = \frac{mh}{2\pi},\ l \geqslant m \geqslant -l, \qquad \text{(XIV, 3—48)}$$

rezultă că dacă l este întreg, m este de asemenea întreg, iar dacă este semiîntreg, și m are valori semiîntregi.

4. MATRICE ÎN MECANICA CUANTICĂ

Să considerăm o funcție φ, formată aplicînd un operator A asupra funcției proprii ψ_j a unui alt operator M, astfel că $\varphi_j = A\,\psi_j$. În acest caz putem scrie:

$$\varphi_j = A\psi_j = \Sigma\, a_{ij}\,\psi_i, \qquad \text{(XIV, 4—1)}$$

$\psi_1, \psi_2, \ldots$ formînd un set de funcții ortogonale, normalizate. Înmulțind în stînga cu $\overset{*}{\varphi}_i$ și integrînd, rezultă:

$$\int \overset{*}{\varphi}_i A\,\psi_j\,d\tau = a_{ij}\int \overset{*}{\psi}_i\,\psi_i\,d\tau = a_{ij}. \qquad \text{(XIV, 4—2)}$$

Setul de cantități a_{ij} rezultate din dezvoltarea funcțiilor $A\psi_j$ este numit *matricea* operatorului A. Cantitățile pot fi cuprinse într-un tablou de forma:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13}\cdots\cdots \\ a_{21} & a_{22} & a_{23}\cdots\cdots \\ a_{31} & a_{32} & a_{33}\cdots\cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}.$$

Cantitățile individuale (numere sau funcții) a_{ij} formează *elementele matricei*, primul indice specifică linia (orizontală), iar al doilea coloana (verticală) în care se află elementul.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre deosebire de determinanți, în care numărul liniilor fiind egal cu numărul coloanelor, tabloul este pătrat, tabloul unei matrice poate fi dreptunghiular. Oricărei matrice îi poate fi asociat un determinant $|a_{ij}|$ dar acesta este nul dacă matricea nu este pătrată.

O matrice care conține o singură linie, sau o singură coloană este un *vector*. Un vector linie poate fi scris sub forma:

$$[x] = [x_1\ x_2\ \dots\ x_n],$$

iar un vector coloană:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_n \end{bmatrix},$$

poate fi scris prescurtat $\{x_i\}$.

Dacă determinantul $|A|$ asociat matricei $[A]$ este nul, matricea $[A]$ este numită *singulară*. Matricele dreptunghiulare și unele matrice pătrate sînt singulare.

Fie dată o matrice $[A]$ de ordinul n, formată din n linii și n coloane. Să presupunem că se formează determinanți de toate ordinele posibile, din 1, 2, ... n linii și coloane din $[A]$. Dacă cel puțin un determinant de ordinul r nu este nul iar toți determinanții de ordin mai mare decît r sînt nuli, matricea $[A]$ este de *rangul r*. Dacă $[A]$ este de ordinul n și singulară, $r<n$; dacă nu este singulară, $r = n$.

Două matrice $[A]$ și $[B]$ sînt *egale* dacă și numai dacă toate elementele corespunzătoare sînt egale între ele, dacă adică $A_{ij} = B_{ij}$ pentru oricare i și j.

Matricele *se adună* sau *se scad* adunînd sau scăzînd elementele corespunzătoare. Dacă:

$$[A] \pm [B] = [C],$$

atunci:

$$C_{ij} = A_{ij} \pm B_{ij}.$$

Adunarea și scăderea matricelor sînt comutative și asociative:

$$[A] \pm [B] = [B] \pm [A];\quad ([A] \pm [B]) \pm [C] = [A] \pm ([B] \pm [C]).$$

Pentru *a multiplica* o matrice $[A]$ *cu un scalar* λ i se multiplică fiecare element cu λ:

$$\lambda[A] = \lambda[A_{ij}] = [\lambda A_{ij}] = [A]\lambda.$$

Înmulțirea a două matrice se efectuează după regula:
Dacă $[A][B] = [C]$, atunci:

$$C_{ij} = \Sigma A_{is} B_{sj}, \qquad \text{(XIV, 4—3)}$$

însumarea extinzîndu-se la toate valorile indicelui s din coloanele matricei $[A]$ și la toate liniile matricei $[B]$. Este evident că două matrice pot fi multiplicate într-o ordine dată numai dacă prima are atîtea coloane cîte linii are a doua matrice. În acest caz cele două matrice sînt numite *conformabile*.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Elementul de la încrucișarea liniei i și coloanei j din $[C]$ se obține făcînd produsul primului termen din linia i a matricei $[A]$ cu primul termen al coloanei j din $[B]$ la care se vor aduna produsele analoage formate cu al doilea termen, cu al treilea și așa mai departe, așa cum reiese din figura XIV—1.
Urmînd această regulă să se formeze, spre exemplu, elementele matricei $[C]$, produs al matricelor:

$$[A] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \quad \text{și} \quad [B] = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix}.$$

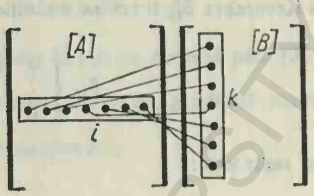


Fig. XIV—1.— Înmulțirea matricelor.

Se obține:

$$[C] = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{bmatrix}.$$

Să aplicăm regula și asupra produsului a două matrice numerice:

$$\begin{bmatrix} -1 & 2 & 0 \\ -2 & -1 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 3 \\ 1 & 2 & 3 \\ 4 & 0 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 5 & 9 \\ 7 & -4 & -5 \\ 4 & 1 & 5 \end{bmatrix}.$$

În general multiplicarea matricelor nu este comutativă și $[A]\,[B] \neq [B][A]$. Cînd $[A]\,[B] = [B]\,[A]$ cele două matrice se numesc *comutabile*; diferența $[A]\,[B] - [B]\,[A]$ este denumită *comutatorul* matricelor $[A]$, $[B]$.
Regulile de distribuție și asociație se aplică la multiplicarea matricelor:

$$[A]\,([B] + [C])[F] = [A][B][F] + [A][C][F];$$

$$([A][B])[C] = [A]([B][C]) = [A][B][C].$$

Aplicînd regula de mai sus asupra produselor dintre o matrice și vectori, se obțin următoarele rezultate:
— produsul dintre o matrice și un vector coloană este un vector coloană,
— produsul dintre un vector linie și o matrice este un vector linie,
— produsul dintre un vector linie și un vector coloană, ambii de aceeași dimensiune, este un scalar. Exemple:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 3 \\ -1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 10 \\ -5 \\ -2 \end{bmatrix}; \quad [1 \quad -2 \quad 3] \begin{bmatrix} 4 & 5 & 6 \\ -1 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & -1 \end{bmatrix} = [6 \quad 11 \quad -1]$$

$$[1 \quad -1 \quad 2] \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ -1 \end{bmatrix} = -3$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Matricea nulă [0] are toate elementele egale cu zero. Ea joacă în calculul matriceal rolul numărului zero din calculul algebric:

$$[A] + [0] = [0] + [A] = [A]; \quad [0][A] = [A][0] = [0].$$

Matricea diagonală [D] are elemente nenule numai de-a lungul diagonalei:

$$D_{ij} = D_i \delta_{ij}; \quad D_i \neq 0.$$

Simbolului lui Kronecker δ_{ij} îi revine semnificarea:

$$\delta_{ij} \begin{cases} 0, & \text{cînd} \quad i \neq j \\ 1, & \text{,,} \quad i = j \end{cases}$$

Spre exemplu, matricea:

$$\begin{bmatrix} x & 0 & 0 \\ 0 & y & 0 \\ 0 & 0 & z \end{bmatrix}$$

este o matrice diagonală. Matricele diagonale sînt comutabile, iar produsul lor matriceal este de asemenea o matrice diagonală ale cărei elemente sînt produse dintre elementele matricelor factori. Dacă o matrice [A] este comutabilă cu o matrice diagonală [D], matricea [A] nu este în mod necesar diagonală dar elementele A_{ij} pot avea valori finite numai pentru i și j pentru care $D_i = D_j$.

Matricea unitate [1] este o matrice pătrată, diagonală ale cărei elemente diagonale sînt egale cu unitatea. Elementele nediagonale sînt nule:

$$[1_{ij}] = \delta_{ij}.$$

Pentru oricare matrice [A]:

$$[1][A] = [A][1] = [A].$$

Matricea [1] transformă de asemenea un vector în el însuși.

Matricea elementară [E] este o matrice diagonală în care toate elementele sînt nule, afară de unul (pe diagonală) care are valoarea 1. Dacă acest element ocupă poziția k pe diagonală:

$$[E_{ij}] = \delta_{ik}\delta_{jk}.$$

Ca și [1], matricea [E] are proprietatea: $[E]^2 = [E][E] = [E]$.

Comutînd între ele liniile și coloanele matricei [A] se obține *matricea transpusă* $[\tilde{A}]$. Dacă $[A] = [A_{ij}]$, atunci $[\tilde{A}] = [A_{ji}]$.

Fie $[A][B] = [C]$; atunci $[\tilde{C}] = [\tilde{B}][\tilde{A}]$, deoarece

$$\tilde{C}_{ij} = C_{ji} = \sum A_{js} B_{si} = \sum_s \tilde{B}_{is}\tilde{A}_{sj}.$$

Regula se extinde fără dificultate la produsul mai multor matrice:

$$\widetilde{([A][B] \ldots [P])} = [\tilde{P}] \ldots [\tilde{B}][\tilde{A}].$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rodusul scalar a 2 vectori, unul linie celălalt coloană [u] [v] poate fi scris sub forma : $[\tilde{u}][v]$.

Să considerăm acum matricea $[A]$ care multiplicată cu vectorul $[u]$ duce la vectorul $v]$: $[A][u] = [v]$, adică

$$v_i = \sum a_{i,k} u_k.$$

Să considerăm de asemenea matricea $[B]$ care permite trecerea de la vectorul $[v]$ la vechiul ector $[u]$: $[B][v] = [u]$, adică

$$u_j = \sum b_{j,i} v_i, \qquad (j = 1, 2, \ldots n).$$

Iatricea $[B]$ este atunci *matricea inversă* a matricei $[A]$ și se notează prin $[A]^{-1}$. De reținut egula : $[A][A]^{-1} = [A]^{-1}[A] = [1]$.

Inversa matricei produs a două matrice este egală cu produsul matricelor inverse uate în ordine schimbată :

Regula se poate extinde la produsul mai multor matrice :

$$([A][B] \ldots [P])^{-1} = [P]^{-1} \ldots [B]^{-1}[A]^{-1}.$$

Pentru calculul unei matrice inverse se efectuează următoarele operații :

— se formează matricea transpusă $[\tilde{A}]$,

— se înlocuiește fiecare termen al acestei matrice prin determinantul obținut suprimînd linia și coloana termenului considerat,

— se afectează determinantul cu semnul plus dacă suma indicilor termenului este număr par și cu semnul minus în caz contrar,

— se împarte matricea astfel obținută prin determinantul matricei $[A]$.

Fie spre exemplu să se calculeze inversa matricei :

$$[A] = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 4 & 5 & 6 \\ 2 & 8 & 9 \end{bmatrix}.$$

Matricea $[\tilde{A}]$ fiind :

$$[\tilde{A}] = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 2 \\ 2 & 5 & 8 \\ 3 & 6 & 9 \end{bmatrix}.$$

Determinantul obținut suprimînd linia și coloana corespunzătoare este :

$$\begin{vmatrix} -3 & -6 & -3 \\ 24 & 3 & -6 \\ -22 & 4 & -3 \end{vmatrix}.$$

Să schimbăm semnul termenilor a căror sumă a indicilor este impar ; se obține :

$$\begin{vmatrix} -3 & +6 & -3 \\ -24 & +3 & +6 \\ 22 & -4 & -3 \end{vmatrix}.$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Determinantul asociat matricei $[A]$ fiind egal cu 15, rezultă finalmente:

$$[A]^{-1} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{5} & \frac{2}{5} & -\frac{1}{5} \\ -\frac{8}{5} & \frac{1}{5} & \frac{2}{5} \\ \frac{22}{15} & -\frac{4}{15} & -\frac{1}{5} \end{bmatrix}.$$

Calculul matricei inverse presupune că determinantul asociat matricei este diferit de zero, adică matricea nu este *degenerată*. În caz contrar, nu se poate defini o matrice inversă precum nici la matricele dreptunghiulare.

În inversa unei matrice diagonale, elementele nenule sînt inversele elementelor nenule din matricea inițială. Spre exemplu:

$$[A] = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d \end{bmatrix}, \qquad [A]^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{d} \end{bmatrix}.$$

Se numește *matrice simetrică* o matrice ale cărei elemente simetrice în raport cu diagonala principală sînt egale între ele:

$$A_{ik} = A_{ki}.$$

Spre exemplu:

$$\begin{bmatrix} x & 1 & -2 \\ 1 & y & 2 \\ -2 & 2 & z \end{bmatrix}$$

este o matrice simetrică.

Numim *matrice antisimetrică* o matrice ale cărei elemente simetrice în raport cu diagonala principală sînt opuse:

$$A_{ik} = -A_{ki}.$$

Elementele diagonalei principale sînt nule.

Spre exemplu, matricea:

$$\begin{bmatrix} 0 & x & y & z \\ -x & 0 & 1 & -2 \\ -y & -1 & 0 & -3 \\ -z & 2 & 3 & 0 \end{bmatrix}$$

este antisimetrică.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Complex-conjugata matricei $[A]$ se formează înlocuind fiecare element A_{ij}, prin $\overset{*}{A}_{ij}$. Se notează prin $[A]^*$. Matricele în care elementele, simetrice în raport cu diagonala principală, sînt complexe-conjugate se numesc *matrice hermitice*:

Spre exemplu, matricea:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1+i & i \\ 1-i & 2 & -1 \\ -i & -1 & 3 \end{bmatrix}$$

este hermitică. Elementele diagonalei principale sînt în mod necesar reale.

Asociata $[A]^+$ *a matricei* $[A]$ se obține formînd complex-conjugata acesteia și transpunînd apoi rezultatul: $\overset{+}{A}_{ik} = \overset{*}{A}_{ki}$. Spre exemplu:

$$[A] = \begin{bmatrix} 1+i & 2 & i \\ 5 & 0 & 1-i \\ 2+3i & 3 & -i \end{bmatrix}; \quad [A]^+ = \begin{bmatrix} 1-i & 5 & 2-3i \\ 2 & 0 & 3 \\ -i & 1+i & i \end{bmatrix}.$$

De remarcat că o matrice hermitică este propria sa asociată. Într-adevăr, dacă $[A]$ este hermitică:

$$A_{jk} = \overset{*}{A}_{kj}; \quad \overset{+}{A}_{jk} = A_{jk}; \quad [A]^+ = [A].$$

De menționat că pentru produsul a două matrice $[A]$ și $[B]$:

$$([A][B])^+ = [B]^+[A]^+$$

și, în general:

$$([A][B] \dots [L])^+ = [L]^+ \dots [B]^+[A]^+.$$

Ca și pentru operatori există ecuații care conțin *valori proprii ale matricelor*. Pe cînd însă un operator diferențial acționează asupra unei funcții, o matrice acționează numai asupra unei alte matrice. În cel mai simplu caz, o matrice operează asupra unui vector coloană $[x]$:

$$[A][x] = \lambda[x], \tag{XIV, 4—4}$$

în care $[x]$ este un *vector propriu*, iar λ, un scalar.

Această ecuație poate fi dezvoltată în n relații:

$$\sum A_{ki}u_i = \lambda u_k \; (k = 1, 2, \dots n) \tag{XIV, 4—5}$$

sau:

$$\begin{aligned} &(A_{11} - \lambda)\, u_1 + A_{12}u_2 + \dots + A_{1n}u_n = 0 \\ &A_{21}u_1 + (A_{22} - \lambda)u_2 + \dots + A_{2n}u_n = 0 \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &A_{n1}u_1 + A_{n2}u_2 + \dots (A_{nn} - \lambda)u_n = 0. \end{aligned} \tag{XIV, 4—6}$$

BCU IASI / CETRA UNIVERSITY LIBRARY

Cum cel puțin una din cantitățile $u_1 \dots u_n$ este diferită de zero, determinantul sistemului celor n ecuații liniare este nul:

$$\begin{vmatrix} A_{11}-\lambda & A_{12} & \dots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22}-\lambda & \dots & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{n1} & A_{n2} & \dots & A_{nn}-\lambda \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XIV, 4–7)}$$

Această ecuație algebrică este *ecuația caracteristică* a matricei $[A]$. Fiind de gradul n în λ, are în general n rădăcini $\lambda_1, \lambda_2, \dots \lambda_n$, care reprezintă *valorile proprii* ale matricei. De aceea se mai numește și *ecuația valorilor proprii* ale matricei.

Fie, spre exemplu, matricea [1]:

$$\begin{bmatrix} 2 & 4 \\ -3 & 5 \end{bmatrix}.$$

Ecuația valorilor proprii:

$$\begin{vmatrix} 2-\lambda & 4 \\ -3 & 5-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

conduce la: $\lambda^2 - 7\lambda + 10 = 0$, cu rădăcinile: $\lambda_1 = 2$, $\lambda_2 = 5$ care sînt valorile proprii ale matricei.

Dezvoltînd determinantul din (XIV, 4–7) după puterile descrescătoare ale lui λ, se obține:

$$(-1)^n\lambda^n + (1-n)^{n-1}a_1\lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1}\lambda + a_n = 0.$$

Coeficientul a_s este tocmai suma elementelor diagonale $\sum A_{ss}$ din matricea $[A]$. Suma elementelor diagonale dintr-o matrice constituie *urma matricei* (*Trace*):

$$\text{Trace } [A] = \text{Tr } [A] = \sum A_{ss}. \qquad \text{(XIV, 4–8)}$$

Formînd urma unei matrice, aceasta este transformată într-un scalar.

Urma produsului a două matrice este independentă de ordinea lor.

$$\text{Tr } ([A][B]) = \sum A_{st}B_{ts} = \sum B_{ts}A_{st} = \text{Tr}[B][A]).$$

De asemenea:

$$\text{Tr } ([A]\,[B] \dots [P]) = \text{Tr}([P] \dots [B][A]).$$

Cum a_1 este totodată egal cu suma valorilor proprii ale matricei $[A]$, urmează că urma unei matrice este egală cu suma valorilor sale proprii.

Să determinăm acum și vectorii proprii ai unei matrice $[A]$. În acest scop se formează setul de ecuații omogene:

$$[A][x] = \lambda_1[x] \qquad \text{(XIV, 4–9)}$$

[1] Pentru exemple și pentru prezentarea mai completă a calculului matriceal: A. Angot, „Compléments de mathématique", Paris, 1972, p. 150; D. R. Bates, op. cit., p. 15.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și se rezolvă pentru cele n componente ale lui $[x]$; rezultă vectorul propriu $[x_1]$, corespunzător valorii proprii λ_1. Este avantajos să se scrie sub forma:

$$[x_1] = \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ \vdots \\ x_{n1} \end{bmatrix}. \qquad \text{(XIV, 4—10)}$$

Primul indice reprezintă componenta, al doilea valoarea proprie corespunzătoare.

Se repetă operația pentru $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_n$. Se formează apoi matricea $[X]$ ale cărei coloane sînt vectorii $[x_i]$. Ea satisface relația:

$$[A][X] = [X][D], \qquad \text{(XIV, 4—11)}$$

unde $[D]$ este diagonala și are ca elemente λ_1. Înmulțind această din urmă ecuație cu $[X]^{-1}$, se obține:

$$[X]^{-1}[A][X] = [D].$$

Cu ajutorul matricei $[X]$, formată după regula dată, se diagonalizează o matrice $[A]$.

Fie, spre exemplu, matricea:

$$\begin{bmatrix} 11 & -6 & 2 \\ -6 & 10 & -4 \\ 2 & -4 & 6 \end{bmatrix}.$$

Ecuația valorilor proprii este:

$$\begin{vmatrix} 11-\lambda & -6 & 2 \\ -6 & 10-\lambda & -4 \\ 2 & -4 & 6-\lambda \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XIV, 4—12)}$$

Rezolvînd, se găsesc pentru λ rădăcinile: $\lambda_1 = 3$, $\lambda_2 = 6$, $\lambda_3 = 18$.

Să căutăm vectorul corespunzător la valoarea proprie: $\lambda_1 = 3$.

Ecuația (XIV, 4—7) conduce, atunci, la sistemul:

$$\begin{cases} 8u_1 - 6u_2 + 2u_3 = 0 \\ -6u_1 + 7u_2 - 4u_3 = 0 \\ 2u_1 - 4u_2 + 3u_3 = 0 \end{cases}$$

al cărui determinant este nul. Rezolvînd după metodele cunoscute se găsește:

$$\frac{u_1}{10} = \frac{u_2}{10} = \frac{u_3}{20}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Punînd $c_1 = 10$, rezultă vectorul $[x_1]$:

$$[x_1] = c_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}.$$

Procedînd la fel pentru rădăcinile $\lambda_2 = 6$, $\lambda_3 = 18$ rezultă:

$$[x_2] = c_2 \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -2 \end{bmatrix}, \qquad [x_3] = c_3 \begin{bmatrix} 2 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Matricea $[X]$, formată prin juxtapunerea vectorilor $[x_1]$, $[x_2]$ și $[x_3]$:

$$[X] = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \\ 2 & 1 & -2 \\ 2 & -2 & 1 \end{bmatrix},$$

își găsește aplicații la diagonalizarea matricei inițiale.

Să menționăm că ecuația caracteristică (XIV, 4—7) este determinantul matricei:

$$[A] - \lambda[1]$$

care formează *matricea caracteristică* a matricei $[A]$.

O aplicație importantă își găsesc matricele în *transformările liniare*, frecvente în fizică. O transformare liniară este o relație de forma:

$$x'_s = \sum_{j=1}^{m} B_{sj} x_j , \qquad \text{(XIV, 4—13)}$$

între m cantități $x_1, x_2, \ldots x_m$ și alte r cantități $x'_1, x'_2 \ldots x'_r$. Dacă cantitățile x_s sînt legate de alte n cantități $x''_1, x''_2 \ldots x''_n$ printr-o altă transformare liniară:

$$x''_i = \sum_{s=1}^{r} A_{is} x'_s , \qquad \text{(XIV, 4—14)}$$

atunci se poate trece direct de la x_j la x''_i combinînd relațiile (XIV, 4—13) și (XIV, 4—14). Se obține:

$$x'''_i = \sum_{is} A_{is} B_{sj} x_j ,$$

care poate fi scrisă sub forma:

$$x''_i = \sum_{j} C_{ij} x_j ,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde :

$$C_{ij} = \sum A_{is} B_{sj} . \qquad \text{(XIV, 4—15)}$$

Comparînd (XIV, 4—15) cu (XIV, 4—3) rezultă că C_{ij} sînt elementele matricei $[C]$ rezultată din înmulțirea matricelor $[A]$, $[B]$.

Ca exemplu să considerăm rotația vectorului r_1, de componente x_1, y_1 în jurul unei axe care trece prin originea sa. Fie ϑ unghiul de rotație și r_2 vectorul, astfel rezultat, de componente x_2, y_2 : fig. XIV—2.

Legătura dintre componentele x_2, y_2 și x_1, y_1 este dată de ecuațiile liniare :

$$\left.\begin{aligned} x_2 &= r_1 \cos\vartheta - y_1 \sin\vartheta \\ y_2 &= r_1 \sin\vartheta + y_1 \cos\vartheta \end{aligned}\right\} . \qquad \text{(XIV, 4—16)}$$

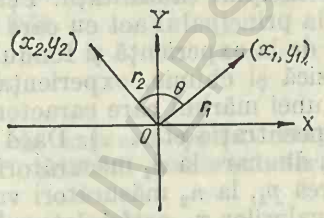


Fig. XIV—2. — Rotația vectorului.

Sistemul este echivalent cu aplicarea matricei :

$$\begin{bmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{bmatrix}$$

asupra vectorului :

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} .$$

În loc de (XIV, 4—16) se poate deci scrie :

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} . \qquad \text{(XIV, 4—17)}$$

Matricea :

$$\begin{bmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{bmatrix}$$

este *matricea de transformare* prin care r_1 trece în r_2.

Matricea :

$$\begin{bmatrix} \cos\vartheta & \sin\vartheta \\ -\sin\vartheta & \cos\vartheta \end{bmatrix}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aplicată asupra vectorului:

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

operează transformarea inversă: a vectorului r_2 în r_1.]

5. VALORI MEDII ÎN MECANICA CUANTICĂ. RELAȚIA DE INCERTITUDINE

Natura dublă a particulelor materiale — de undă și corpusculă — are întinse consecințe teoretice care par a ajunge pînă la principiile fundamentale care stau la temelia procesului de cunoaștere științifică a naturii, cum este principiul cauzalității. Pentru a învedera aceste consecințe să plecăm de la principalul act cu care începe cunoașterea naturii și edificarea științei de la experiență și fondul său esențial.

În fizică și chimie, experiența constă în observarea și măsurarea repetată a unei mărimi care caracterizează sistemul cercetat (viteză, cîmp electric, concentrație etc....). Dacă se efectuează un număr mare N de măsurători, din care la n_1 măsurători se obține pentru proprietatea observată valoarea p_1, la n_2 măsurători valoarea p_2, și așa mai departe, atunci media $\bar{p}$ a valorilor p_i astfel determinate reprezintă valoarea proprietății urmărite:

$$\bar{p} = \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2 + \cdots}{n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{\Sigma n_i p_i}{\Sigma n_i} = \frac{\Sigma n_i p_i}{N} = \sum \frac{n_i}{N} p_i, \quad \text{(XIV, 5—1)}$$

fiindcă $n_1 + n_2 + \cdots = \Sigma n_i = N$. Raportul $\frac{n_i}{N}$, cum ușor se poate vedea, este probabilitatea de a găsi pentru proprietatea observată valoarea p_i.

Formării medii $\bar{p}$ i se poate da o expresie mai generală și mai corectă. Fie, în acest scop, $\mathrm{d}N$ numărul de măsurători în care se găsesc, pentru proprietatea observată, valori cuprinse între p și $p + \mathrm{d}p$, intervalul $\mathrm{d}p$ fiind foarte mic. Raportul $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ care ia acum locul raportului $\frac{n_i}{N}$ reprezintă probabilitatea ca într-o măsurătoare să se obțină o valoare a proprietății cuprinsă între p și $p + \mathrm{d}p$. Probabilitatea $\frac{\mathrm{d}N}{N}$ depinde de însăși valoarea p și de intervalul $\mathrm{d}p$:

$$\frac{\mathrm{d}N}{N} = f(p)\,\mathrm{d}p, \quad \text{sau } \mathrm{d}N = Nf(p)\,\mathrm{d}p,$$

$f(p)$ fiind funcția de probabilitate, a cărei formă explicită nu este necesară pentru considerațiile ce urmează. Înlocuind suma din (XIV, 5—1) prin integrală, obținem o altă expresie a mediei $\bar{p}$:

$$\bar{p} = \int_a^b p \frac{\mathrm{d}N}{N} = \int_a^b p f(p)\,\mathrm{d}p. \quad \text{(XIV, 5—2)}$$

Limitele de integrare depind de limitele între care poate varia proprietatea urmărită.

Mecanica și fizica clasică se bazau pe concepția că media $\bar{p}$ putea să redea cu oricît de mare exactitate proprietatea observată, cu condiția de a dispune de instrumente precise de măsură și de a repeta de multe ori măsurătorile. Mărimile dinamice conjugate ale unei particule — poziția și momentul său liniar sau energia sa și timpul — puteau, spre exemplu, să fie determinate, în principiu, cu perfectă exactitate. Odată cunoscute valorile acestor mărimi într-un moment dat, puteau fi prevăzute și deduse cu precizie pentru oricare moment ulterior, cu ajutorul legilor mecanicii, postulînd un determinism riguros în succesiunea fenomenelor naturii.

Să examinăm acum același complex de probleme în lumina mecanicii cuantice. Fie în acest scop ψ funcția care determină starea sistemului. Valorile $p_1, p_2 \ldots$ ale proprietății urmărite sînt date prin aplicarea unui operator adecvat P asupra funcției ψ:

$$\mathrm{P}\psi = p\psi.$$

Funcția de probabilitate fiind dată de expresia $\psi^*\psi \mathrm{d}\tau$, relația cuantică corespunzătoare ecuației (XIV, 5—2) poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{p} = \int \psi^* \mathrm{P}\psi \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XIV, 5—3)}$$

Funcția ψ este presupusă normalizată, adică îndeplinește condiția (XIV, 2—4).

Dacă, spre exemplu, sistemul se reduce la o particulă liberă, a cărei mișcare posedă un singur grad de libertate, adică $\psi = \psi(x)$ poziția sa medie $\bar{x}$ devine:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 x \, \mathrm{d}x,$$

iar momentul liniar mediu ia forma:

$$p_x = -\frac{ih}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}x = -\frac{ih}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi' \,\mathrm{d}x,$$

deoarece operatorul P este acum egal cu $-\frac{ih}{2\pi}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$.

Energia cinetică medie a particulei se poate obține știind că operatorul energiei poate fi scris sub forma: $\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^2$, m fiind masa particulei. Rezultă astfel:

$$\bar{E}_c = -\frac{1}{2m}\cdot\frac{h^2}{4\pi^2}\int \psi \frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\,\mathrm{d}x = -\frac{1}{2m}\cdot\frac{h^2}{4\pi^2}\int \psi\psi'' \,\mathrm{d}x.$$

La o altă expresie se ajunge înlocuind energia prin operatorul său din (XIV, 3—9):

$$E_c = \frac{ih}{2\pi}\int \psi \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}x = \frac{ih}{2\pi}\int \psi \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}x.$$

Cum $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{m}\cdot\frac{h}{2\pi \mathrm{i}}\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$, se obține:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{m}\frac{h^2}{4\pi^2}\int \psi(\psi')^2\,\mathrm{d}x.$$

Trecînd acum la prezentarea relației de incertitudine, să considerăm următoarele trei integrale:

$$A = \int \overset{*}{u}u\,\mathrm{d}\tau, \quad B = \int \overset{*}{u}v\,\mathrm{d}\tau, \; C = \int \overset{*}{v}v\,\mathrm{d}\tau.$$

Integrala compusă:

$$\int (\lambda \overset{*}{u} + \overset{*}{v})(\lambda u + v)\,\mathrm{d}\tau = A\lambda^2 + (B + \overset{*}{B})\lambda + C$$

conține variabila reală λ, pozitivă sau nulă. Forma pătratică neavînd rădăcini reale, iar rădăcinile fiind date de relația:

$$\lambda = -\frac{B + \overset{*}{B}}{2A} \pm \sqrt{\frac{(B + \overset{*}{B})^2 - 4AC}{4A^2}},$$

ele sînt imaginare dacă:

$$AC \geqslant \frac{1}{4}(B + \overset{*}{B})^2.$$

Ținînd seamă de semnificarea expresiilor A, B și C rezultă inegalitatea importantă:

$$\int \overset{*}{u}u\,\mathrm{d}\tau \int \overset{*}{v}v\,\mathrm{d}\tau \geqslant \frac{1}{4}\left[\int (\overset{*}{u}v + \overset{*}{v}u)\,\mathrm{d}\tau\right]^2. \qquad \text{(XIV, 5—4)}$$

Să introducem în (XIV, 5—4) funcțiile:

$$u = (\mathrm{P} - \bar{p})\psi, \; v = \mathrm{i}(\mathrm{Q} - \bar{q})\psi,$$

în care $\bar{p}$ și $\bar{q}$ sînt valori medii asociate cu operatorii P și Q prin ecuația (XIV, 5—3). Inegalitatea (XIV, 5—4) devine:

$$\int (\mathrm{P} - \bar{p})^* \overset{*}{\psi}(\mathrm{P} - \bar{p})\psi\,\mathrm{d}\tau \int (\mathrm{Q} - \bar{q})^* \overset{*}{\psi}(\mathrm{Q} - \bar{q})\psi\,\mathrm{d}\tau \geqslant$$

$$\geqslant \frac{1}{4}\left[\mathrm{i}\int (\mathrm{P} - \bar{p})\overset{*}{\psi}(\mathrm{Q} - \bar{q})\psi\,\mathrm{d}\tau - \mathrm{i}\int (\mathrm{Q} - \bar{q})^* \overset{*}{\psi}(\mathrm{P} - \bar{p})\psi\,\mathrm{d}\tau\right]^2.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece P şi Q sînt hermitici, iar $\bar{p}$ şi $\bar{q}$ constante. inegalitatea ia forma :

$$\int \overset{*}{\psi} (P - \bar{p})^2 \psi d\tau \int \overset{*}{\psi} (Q - \bar{q})^2 \psi d\tau \geqslant -\frac{1}{4}\left[\int \overset{*}{\psi}(PQ - QP)\psi d\tau\right]^2. \qquad \text{(XIV, 5—5)}$$

Pentru a da o idee despre semnificarea primei integrale să dezvoltăm funcţia ψ în funcţii proprii φ_s ale operatorului P : $\psi = \sum_s |a_s|^2 (p_s - \bar{p})^2$, cînd integrala devine :

$$\int \overset{*}{\psi} (P - \bar{p})^2 \psi d\tau = \sum |a_s|^2 (p_s - \bar{p})^2.$$

Rezultatul reprezintă dispersia — împrăştierea — grupelor de măsurători privind proprietatea urmărită în raport cu media $\bar{p}$, împrăştiere care se notează curent prin simbolul $\overline{\Delta p^2}$. O expresie similară se obţine pentru a doua integrală. Inegalitatea (XIV, 5—5) ia atunci forma :

$$\overline{\Delta p^2}\ \overline{\Delta q^2} \geqslant -\frac{1}{4}\left[\int \overset{*}{\psi} (PQ - QP)\psi d\tau\right]^2. \qquad \text{(XIV, 5—6)}$$

Cum P şi Q nu sînt comutabili, expersia din partea dreaptă a egalităţii nu se anulează.

Să considerăm cazul cînd $P = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$ este operatorul momentului liniar asociat cu q, iar Q, cu coordonata q. Se obţine atunci :

$$PQ - QP = \frac{ih}{2\pi}.$$

Din (XIV, 5—6) rezultă finalmente :

$$\overline{\Delta p}\ \overline{\Delta q} \geqslant \frac{h}{4\pi}. \qquad \text{(XIV, 5—7)}$$

O relaţie similară se obţine pentru celelalte două mărimi conjugate, energia E şi timpul t :

$$\overline{\Delta E}\ \overline{\Delta t} \geqslant \frac{h}{4\pi}. \qquad \text{(XIV, 5—8)}$$

Expresiile (XIV, 5—7) şi (XIV, 5—8) reprezintă *relaţiile de incertitudine* ale lui Heisenberg[1]. Ele ne arată că nu pot fi determinate simultan şi oricît de exact dorim ambele mărimi conjugate prin care se caracterizează mişcarea unei particule materiale chiar dacă s-ar utiliza o apara-

[1] W. Heisenberg, *Z. Physik*, **43**, 172 (1927).

tură ireproşabilă. Spre exemplu, dacă se parvine la determinarea momentului liniar cu o precizie extremă, făcînd $\overline{\Delta p} \to 0$, poziţia particulei q rămîne afectată de o mare incertitudine. Într-adevăr, împrăştierea celor două mărimi conjugate fiind supusă condiţiei (XIV, 5—7), odată cu micşorarea dispersiei $\overline{\Delta p}$, creşte $\overline{\Delta q}$ pentru ca produsul $\overline{\Delta p}\ \overline{\Delta q}$ să păstreze o valoare constantă, egală cel puţin cu $\frac{h}{4\pi}$. Odată cu creşterea împrăştierii $\overline{\Delta q}$ creşte deci incertitudinea în localizarea particulei. În aceeaşi situaţie s-ar găsi încercarea de a determina celelalte două mărimi conjugate : energia şi timpul.

Cîteva exemple sînt edificatoare pentru semnificarea şi consecinţele concrete ale relaţiilor de incertitudine.

Să considerăm un electron în mişcare, a cărui masă m este circa 10^{-27} g. Să presupunem că îi putem determina poziţia cu o împrăştiere $\overline{\Delta q}$ de ordinul unei raze atomice, adică de 10^{-8} cm. Să evaluăm incertitudinea $\overline{\Delta v}$ care afectează, în aceste condiţii, viteza particulei. Deoarece $\overline{\Delta p} = m\overline{\Delta v}$ din relaţia (XIV, 5—7) rezultă :

$$\overline{\Delta v} \geqslant \frac{h}{4\pi \times 10^{-27} \times 10^{-8}} = \frac{6{,}62}{12{,}56}\, 10^{8} \sim 5.10^{7}\ \text{cm.s}^{-1}.$$

Incertitudinea căutată, adică eroarea de determinare, este considerabilă — 500 km/s — deşi pentru localizarea particulei s-a admis un interval $\overline{\Delta q}$ de 10 000 de ori mai mare decît raza sa, care abia atinge 10^{-13} cm.

Dacă particula ar fi un atom de hidrogen, masa $m \sim 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ grame, iar raza sa $\sim 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm. Determinîndu-i poziţia cu exactitate egală cu raza ($\overline{\Delta q} = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm), eroarea care afectează viteza particulei :

$$\overline{\Delta v} \geqslant \frac{h}{4\pi \cdot 0{,}53 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-24}} = \frac{6{,}62}{10{,}86}\, 10^{5} \sim 6.10^{4}\ \text{cm.s}^{-1}$$

ajunge abia la 600 m/s.

Cu cît masa corpurilor materiale creşte, cu atît incertitudinea cu care pot fi determinate mărimile conjugate care le caracterizează mişcarea scade. Dacă se consideră bunăoară un obiect cu masa de 1 g, care poate fi localizat cu precizie de 1 micron ($\overline{\Delta q} = 10^{-4}$ cm), eroarea $\overline{\Delta v}$ cu care i se poate determina viteza se reduce la :

$$\overline{\Delta v} \geqslant \frac{h}{4\pi \cdot 10^{-4} \cdot 1} = \frac{6{,}62}{12{,}56}\, 10^{-23} \sim 5{,}2 \cdot 10^{-24}\ \text{cm.s}^{-1}$$

valoare sub limita oricărei posibilităţi de apreciere. Pentru obiecte de masă şi dimensiuni obişnuite, corecţia care ar decurge din relaţiile de incertitudine devine neglijabilă.

Relaţiile de incertitudine pot fi fundamentate şi prin imaginarea unor experienţe (*Gedankenexperimente*) în care mişcarea unui fascicul de electroni de viteză determinată este urmărită cu ajutorul unui flux de fotoni. Ţinînd seamă de fenomenul de difracţie şi de efectul Compton se poate ajunge la relaţii de incertitudine. Metoda nu prezintă avantaje faţă de cea aplicată mai sus; de aceea vom renunţa la prezentarea sa[1].

Interpretarea relaţiilor de incertitudine a dat naştere la ample discuţii privind determinismul şi valabilitatea principiului cauzalităţii, asupra cărora nu este util să ne oprim. Aparenta infirmare a unui determinism riguros ca urmare a acestor relaţii, rezultă din căutarea unor însuşiri strict corpusculare (determinare simultană a mărimilor conjugate ale mişcării) la particule care au un dublu caracter: de undă şi corpuscul. Caracterul parţial ondulatoriu al particulelor exclude comportarea lor strict corpusculară, ceea ce tocmai oglindesc relaţiile de incertitudine[2].

---

[1] Pentru prezentarea acestei metode: A. Eucken, op. cit., p. 129.
W. Kauzmann, „Quantum Chemistry", New York, 1957, p. 235.
H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 22.
E. V. Spolski, op. cit., p. 355.

[2] Pentru o prezentare mai amplă: E. V. Spolski, op. cit, p. 360.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARY

Capitolul XV

TRATAREA CUANTO-MECANICĂ A UNOR SISTEME SIMPLE

În acest capitol vom aplica ecuaţiile (XIV, 1—11)—(XIV, 1—18) la cîteva sisteme fizice simple pentru care ecuaţiile pot fi exact rezolvate. Pentru fiecare sistem considerat urmează să se calculeze funcţiile proprii $\psi_1, \ldots \ldots \psi_n$ şi valorile proprii $E_1, \ldots, E_n$ ale energiei.

Rezultatele obţinute vor fi utilizate în cadrul studiului altor sisteme fizice mai complicate.

1. MIŞCAREA UNEI PARTICULE LIBERE

Cel mai simplu sistem constă dintr-o particulă (spre exemplu un electron) de masă m care se mişcă liber (în absenţa oricărei forţe), rectiliniu şi uniform într-o direcţie pentru care vom alege axa OX. În aceste condiţii ecuaţia (XIV, 1—12) devine :

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0, \qquad \text{(XV, 1—1)}$$

E fiind energia cinetică a particulei, legată de momentul liniar p prin relaţia :

$$E = \frac{p^2}{2m} \; ; \; p = \sqrt{2mE}. \qquad \text{(XV, 1—2)}$$

Soluţiile $\psi(x, E)$ ale ecuaţiei (XV, 1—1) pot fi :

$$C_1 \sin k_x x, \; C_2 \cos k_x x, \qquad Ae^{\pm ik_x x}, \qquad \text{(XV, 1—3)}$$

în care :

$$k_x^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_x \; ; \; k_x = \frac{2\pi\sqrt{2mE_x}}{h} = \frac{2\pi p_x}{h} .$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru ca relaţiile (XIV, 1—3) să fie funcţii de undă acceptabile este necesar ca $E \geqslant 0$ (k, real). La o valoare a energiei corespunzînd două soluţii independente, sistemul este dublu degenerat. Ca expresie a soluţiilor vom alege din (XV, 1—3) exponenţialele :

$$\psi = Ae^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2mE_x}x}, \quad \overset{*}{\psi} = Ae^{-\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2mE_x}x}. \qquad \text{(XV, 1—4)}$$

În absenţa limitelor pentru care $\psi(x, E)$ să devină zero, nu există nici o restricţie pentru energia E, decît să nu ia valori negative : E poate lua deci orice valoare de la 0 la ∞, formînd un spectru continuu de valori.

Soluţiile $\psi(x, E)$ nu sînt normalizate căci integrala

$$\int_{-x}^{x} |\psi(x, E)|^2 \, dx = 2A^2 x \qquad \text{(XV, 1—5)}$$

creşte odată cu x.

Totodată $\psi\overset{*}{\psi}\, dx = A^2\, dx$: toate regiunile din spaţiu sînt egal de probabile. Incertitudinea în localizarea particulei este infinit de mare : $\overline{\Delta x} = \infty$. Potrivit relaţiilor de incertitudine, abaterea $\overline{\Delta p_x}$ este nulă. Această proprietate poate fi dovedită şi direct, calculînd valoarea medie $\bar{p}_x$ şi făcînd diferenţa $\overline{\Delta p_x} = p_a - \bar{p}_x$:

$$\bar{p}_x = \frac{\int \overset{*}{\psi}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{d}{dx}\right)\psi dx}{\int \overset{*}{\psi}\psi dx} = \sqrt{2mE_x} = \sqrt{p_x^2}; \quad \overline{\Delta p_x} = p_x - \bar{p}_x = 0. \qquad \text{(XV, 1—6)}$$

Momentul liniar al particulei poate fi deci determinat cu precizie extremă.

În locul energiei E_x din ecuaţiile (XV, 1—4) se poate introduce momentul liniar p_x. Se obţin ecuaţiile :

$$\psi(x, p_x) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{p_x^2}x}, \quad \overset{*}{\psi}(x, p_x) = Ae^{-\frac{2\pi i}{h}\sqrt{p_x^2}x}. \qquad \text{(XV, 1—4')}$$

Ecuaţia lui Schrödinger dependentă de timp (XIV,1—18) ia acum forma simplă :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \pm \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = 0. \qquad \text{(XV, 1—7)}$$

Soluţiile corespunzătoare sînt :

$$\Psi(x, E_x, t) = Ae^{\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2mE_x}x} e^{-\frac{2\pi i}{h}E_x t}, \qquad \text{(XV, 1—8)}$$

$$\overset{*}{\Psi}(x, E_x, t) = Ae^{-\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2mE_x}x} e^{\frac{2\pi i}{h}E_x t}.$$

Ele se pot obţine şi direct din (XIV, 1—10).

Dificultatea de a determina un factor de normalizare pentru funcţii continue cum sînt cele din (XV, 1—3) poate fi eliminată presupunînd că particula nu este liberă să se deplaseze în întregul spaţiu ci este constrînsă să rămînă în interiorul unei cutii, suficient de mare pentru a nu afecta sensibil caracterul mişcării sale. Probleme de această speţă vor fi tratate în următoarele două paragrafe.

2. MIŞCAREA UNEI PARTICULE LIBERE, ÎNTR-O GROAPĂ DE POTENŢIAL

Să reluăm mişcarea particulei libere, restrîngînd-o însă între două bariere de potenţial BB pe care particula nu le poate escalada : figura XV—1. Însemnînd cu $V(x)$ potenţialul, mişcarea rămîne supusă condiţiilor :

$$0 \leqslant x \leqslant a,\ V(x) = 0\,;\ 0 > x > a,\ V(x) = \infty.$$

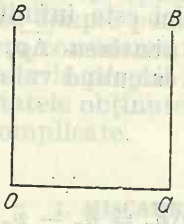


Fig. XV—1. — Barierele de potenţial.

Pentru $0 \leqslant x \leqslant a$, este valabilă ecuaţia lui Schrödinger în forma particulară (XV, 1—1) ale cărei soluţii sînt date de (XV, 1—3). Ca urmare a barierelor de potenţial pentru $x = 0$ şi $x = a$, funcţia de unde ψ trebuie să se anuleze la limitele 0, a precum şi în toate punctele exterioare. Energia $E \geqslant 0$, deoarece dacă $E < 0$, combinaţia liniară a exponenţialelor e^{ikx} şi e^{-ikx} (cu care se construieşte o soluţie a funcţiei ψ) nu se anulează simultan în punctele 0, a.

Soluţiile permise în condiţiile astfel stabilite satisfac relaţiile :

$$\begin{aligned} &\psi = A_n \cos k_n x && n = 1,\ 3,\ 5 \ldots, \\ &\psi = B_n \sin k_n x && n = 2,\ 4,\ 6 \ldots, \\ &\psi = A e^{\pm i k_x x}\,. \end{aligned} \qquad \text{(XV, 2—1)}$$

Energia :

$$E_n = \frac{h^2}{8m\,a^2} n^2 \qquad n = 1, 2, 3 \qquad \text{(XV, 2—2)}$$

este acum cuantificată. Nivelul cel mai coborît ($n = 1$) corespunde la energia $\dfrac{h^2}{8ma^2}$, numită adesea *energie de zero*.

Din relaţiile (XV, 2—1) rezultă că funcţia de undă care corespunde energiei E_n are $(n-1)$ puncte de zero, în afara punctelor externe. Ele se împart în două grupe, asociate cu valorile pare şi impare ale numărului n. Pentru n par, $\psi(-x) = \psi(x)$ iar pentru n impar $\psi(-x) = -\psi(x)$.

Pentru normalizarea funcţiilor ψ să utilizăm soluţia exponenţială, cînd:

$$A^2 \int_0^a \psi \overset{*}{\psi} \, dx = A^2 a = 1; \; A = \frac{1}{\sqrt{a}}.$$

Acelaşi rezultat se găseşte şi pentru A_n, B_n. Factorul de normalizare este independent de n.

3. MIŞCAREA UNEI PARTICULE ÎNTR-O CUTIE CU PEREŢI RIGIZI

Să considerăm acum mişcarea unei particule în interiorul unei cutii cu feţe dreptunghiulare: figura XV—2. Utilizînd coordonatele carteziene, se pot scrie următoarele condiţii la limită:

$$0 < x < a, \; 0 < y < b, \; 0 < z < c, \; V = 0,$$

iar în afara acestor limite, $V = \infty$.

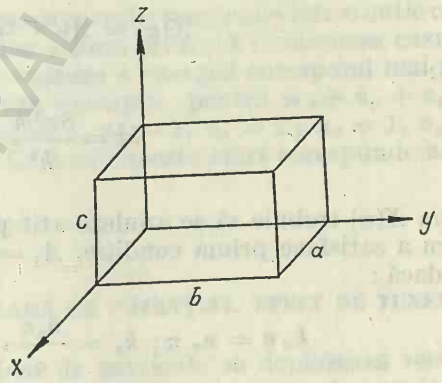


Fig. XV—2. — Cutie dreptunghiulară.

Deoarece în interiorul cutiei $V = 0$, ecuaţia lui Schrödinger ia forma (XIV, 1—12):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0, \qquad \text{(XIV, 1—12)}$$

E fiind energia cinetică a sistemului. Pentru rezolvarea ecuaţiei vom aplica metoda separării variabilelor, punînd:

$$\psi(x, y, z) = X(x)\, Y(y)\, Z(z); \; E = E_x + E_y + E_z, \qquad \text{(XV, 3—1)}$$

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAŞI

unde funcţia X depinde numai de variabila x etc. ... Atunci ecuaţia (XIV, 1—12) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_x+\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_y+\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_z=0,$$

din care rezultă succesiv:

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_x=0;\quad \frac{d^2X}{dx^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_xX=0\\&\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_y=0;\quad \frac{d^2Y}{dy^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_yY=0\\&\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_z=0;\quad \frac{d^2Z}{dz^2}+\frac{8\pi^2m}{h^2}E_zZ=0\end{aligned}\right\}\qquad \text{(XV, 3—2)}$$

Să considerăm mai întîi ecuaţia în x. Pentru interiorul cutiei, soluţia sa generală este:

$$X(x)=A_1\cos k_xx+B_1\sin k_xx \qquad \text{(XV, 3—3)}$$

sau:

$$X(x)=Ae^{ik_xx}+Be^{-ik_xx}, \qquad \text{(XV, 3—4)}$$

unde:

$$k_x^2=\frac{8\pi^2m}{h^2}E_x.$$

Soluţia $X(x)$ trebuie să se anuleze atît pentru $x=0$, cît şi pentru $x=a$. Pentru a satisface prima condiţie, $A_1=0$. A doua condiţie este îndeplinită dacă:

$$k_x\,a=n_x\,\pi;\ k_x=\frac{n_x\pi}{a},\qquad n_x=1,\ 2,\ 3,\ \ldots$$

Energia E_x este deci cuantificată:

$$E_x=\frac{h^2}{8ma^2}n_x^2. \qquad \text{(XV, 3—5)}$$

Funcţia de undă este de forma:

$$X(x)=B_1\sin\frac{n_x\pi}{a}x. \qquad \text{(XV, 3—6)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Factorul de normalizare se deduce din integrala:

$$\int_0^a [X(x)]^2 \, dx = B_1^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n_x \pi}{a} x \, dx = 1.$$

Rezultă astfel:

$$B_1 = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Rezolvînd în același fel ecuațiile în y și z și formînd expresia soluției ψ, se obține:

$$\psi(x, y, z) = X(x)\, Y(y)\, Z(z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z =$$

$$= \sqrt{\frac{8}{v}} \sin \frac{n_x \pi}{a} x \sin \frac{n_y \pi}{b} y \sin \frac{n_z \pi}{c} z, \qquad \text{(XV, 3—7)}$$

v fiind volumul cutiei, iar n_y, $n_z = 1, 2, 3, \ldots$ ca și n_x. Energia sistemului ia valoarea:

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right). \qquad \text{(XV, 3—8)}$$

Făcînd $a = b = c = l$ se obține expresia energiei particulei într-o cutie cubică de muchie egală cu l. Un asemenea sistem prezintă numeroase cazuri de degenerescență, în care la aceeași valoare a energiei corespund mai multe funcții independente de undă. Spre exemplu, pentru $n_x + n_y + n_z = 4$, există următoarele posibilități: $n_x = 1$, $n_y = 1$, $n_z = 2$; $n_x = 1$, $n_y = 2$, $n_z = 1$; $n_x = 2$, $n_y = 1$, $n_z = 1$. La toate aceste stări corespunde aceeași energie: $6 \dfrac{h^2}{8ml^2}$.

4. BARIERĂ DREPTUNGHIULARĂ DE POTENȚIAL. EFECT DE TUNEL

Să presupunem că un fascicul de particule se deplasează rectiliniu în direcția x, într-un cîmp de energie potențială, supus la următoarele condiții:

$$V = V_0, \; 0 < x < a; \; V = 0, \; 0 > x > a,$$

V_0 fiind o cantitate pozitivă: fig. XV —3. În felul acesta fasciculul de particule este interceptat de o barieră dreptunghiulară de potențial. Conform fizicii clasice, bariera n-ar putea fi trecută de particule cu energie cinetică inferioară înălțimii barierei. După mecanica cuantică, unele din acestea pot străbate însă bariera de potențial printr-un *efect de tunel*, de care ne vom ocupa în cele ce urmează.

Să numim domeniul pentru care $x < 0$ regiunea I, pe cel cuprins între $x = 0$ şi $x = a$ regiunea II, iar pe cel pentru care $x > a$, regiunea III. În regiunile I şi III asupra unei particule nu se exercită nici o acţiune ($V = 0$) şi ecuaţia lui Schrödinger (XIV, 1 —12) ia forma simplă :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_c \, \psi = 0, \qquad \text{(XV, 4 —1)}$$

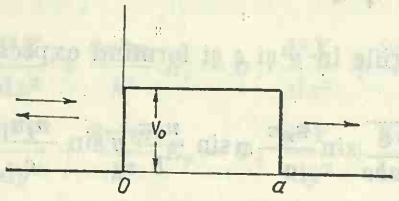


Fig. XV—3. — Barieră dreptunghiulară de potenţial.

m fiind masa, iar E_c energia cinetică a particulei care în afara regiunii II reprezintă întreaga sa energie. În spaţiul II însă, care formează cîmpul de energie potenţială, ecuaţia lui Schrödinger (XIV, 1 —11) devine :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - E_p) \, \psi = 0, \qquad \text{(XV, 4 — 2)}$$

E_p fiind energia potenţială a sistemului.

Pentru determinarea soluţiilor să se observe că pe cînd în regiunea III particulele care au trecut bariera se deplasează într-o singură direcţie — direcţia iniţială de mişcare — în regiunile I şi II ele se pot mişca şi în direcţia inversă : sînt cele ce se reflectă la pereţii barierei pe care n-au putut-o escalada. Soluţiile vor putea fi astfel scrise sub forma :

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\mathrm{I}} &= A_1 e^{i k_1 x} + B_1 e^{-i k_1 x} \\ \psi_{\mathrm{II}} &= A_2 e^{i k_2 x} + B_2 e^{-i k_2 x} \\ \psi_{\mathrm{III}} &= A_3 e^{i k_1 x} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XV, 4 —3)}$$

unde :

$$k_1 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE_c} \; ; \quad k_2 = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(E - E_p)}. \qquad \text{(XV, 4 —4)}$$

Numărul de particule care forţează trecerea barierei de potenţial este proporţional cu $A_1 \overset{*}{A}_1$ iar al celor ce ajung în regiunea III, proporţional cu A_3^2. Raportul $\dfrac{A_3^2}{A_1 \overset{*}{A}_1}$ reprezintă probabilitatea ca o particulă să ajungă în regiunea III : este *coeficientul de transmisie al barierei*. Pentru evaluarea sa vom admite că la limitele de separare dintre regiunile II,

III şi I, II funcţiile de undă rămîn continue. În consecinţă atît funcţiile ψ_{II}, ψ_{III} şi ψ_I, ψ_{II} cît şi derivatele lor $\frac{d\psi}{dx}$ devin în aceste condiţii egale între ele. Pentru $x = a$, vom putea astfel scrie ecuaţiile :

$$A_3 e^{ik_1 a} = A_2 e^{ik_2 a} + B_2 e^{-ik_2 a},$$

$$A_3 k_1 e^{ik_1 a} = A_2 k_2 e^{ik_2 a} - B_2 k_2 e^{-ik_2 a},$$

din care rezultă :

$$A_2 = \frac{1}{2} A_3 \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) e^{i(k_1 - k_2)a},$$

$$B_2 = \frac{1}{2} A_3 \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) e^{i(k_1 + k_2)a}. \qquad (XV,4-5)$$

Procedînd la fel pentru suprafaţa limită $x = 0$, se obţin relaţiile :

$$A_1 = \frac{1}{2} A_2 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) + \frac{1}{2} B_2 \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right),$$

$$B_1 = \frac{1}{2} A_2 \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right) + \frac{1}{2} B_2 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right). \qquad (XV,4-6)$$

Înlocuind mărimile A_2 şi B_2 prin valorile lor din (XV, 4–5) rezultă :

$$A_1 = \frac{1}{4} A_3 \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 - k_2)a} + \frac{1}{4} A_3 \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 + k_2)a},$$

$$B_1 = \frac{1}{4} A_3 \left(1 + \frac{k_1}{k_2} \right) \left(1 - \frac{k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 - k_2)a} + \frac{1}{4} A_3 \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right) e^{i(k_1 + k_2)a}.$$

Formînd $\overset{*}{A}_1$ şi apoi produsul $A_1 \overset{*}{A}_1$ se obţine, după efectuarea calculelor :

$$\frac{A_1 \overset{*}{A}_1}{A_3^2} = 1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_2} - \frac{k_2}{k_1} \right)^2 \sin^2 k_2 a. \qquad (XV,4-7)$$

Valoarea inversă a acestei expresii, care depinde numai de k_1, k_2 şi a, reprezintă chiar coeficientul de transmisie al barierei.

Important este cazul cînd $E_c < E_p$. Atunci se poate pune :

$$k_2 = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m(E_c - E_p)} = \frac{2\pi i}{h} \sqrt{2m(E_p - E_c)} = ik.$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

După înlocuirea mărimii k_2 prin ik, ecuația (XV, 4—7) ia forma:

$$\frac{A_1 A_1^*}{A_3^2} = 1 + \frac{1}{4}\left(\frac{k_1}{k} + \frac{k}{k_1}\right) \sin^2 hka, \qquad \text{(XV, 4—8)}$$

unde prin sin h s-a notat sinusul hiperbolic. Deoarece $\frac{A_1 A_1^*}{A_3^2} > 1$, coeficientul de transmisie este subnumitor, așa cum era de așteptat. Pentru valori mai mari ale produsului ka, $\sin^2 hka$ se comportă aproximativ ca e^{2ka}: coeficientul de transmisie scade repede cu lărgimea barierei a și cu diferența $E_c - E_p$. Cînd ka este foarte mic, bariera este trecută în masă de particule; cînd ka este mare, numărul particulelor care trec bariera este disparent. În ambele cazuri, efectul de tunel este greu de observat experimental. De aici și relativ rarele ocazii cînd este întîlnit. Condiții favorabile pentru observarea sa prezintă dezintegrările radioactive, unde schimbările de stare ale atomilor participanți pot fi urmărite experimental cu mare siguranță.

Efectul de tunel intervine frecvent și în unele procese chimice în care are loc deplasarea electronilor de la un atom la altul, cum sînt reacțiile de oxidoreducere și procesele de electrodă. Emisia electronilor de către metale la temperaturi joase și cîmpuri electrice puternice (emisia electronică rece) este de asemenea un fenomen controlat de efectul de tunel.

De observat că în condițiile barierei dreptunghiulare de potențial, energia particulelor nu este cuantificată.

5. ROTATORUL RIGID

Teoria rotatorului rigid, cu axele mobile în spațiul tridimensional, va fi pusă în valoare în cadrul studiului spectrelor moleculelor biatomice. Într-adevăr, se poate arăta că mișcarea de rotație a unei molecule biatomice în jurul axei care trece prin centrul său de greutate este asimilabilă cu mișcarea unei particule de masă egală cu masa redusă μ a sistemului, pe o circumferință de rază egală cu distanța r dintre particule. În cele ce urmează vom așeza originea axelor de coordonate în centrul de greutate al moleculei, de a cărui deplasare vom face abstracție.

Este avantajos să se raporteze mișcarea la coordonatele sferice r, ϑ și φ. Ecuația lui Schrödinger în coordonate sferice, dată de (XIV, 1—13), ia acum o formă mai simplă. Astfel, rotatorul fiind rigid, distanța r este constantă, r_0 și termenul care conține derivata în raport cu r se anulează. Energia potențială $E_p(r)$ poate fi considerată independentă de ϑ și φ și cum r păstrează valoare constantă, energia $E_p(r)$ nu afectează mișcarea unghiulară și poate fi de asemenea omisă. În urma acestor simplificări, ecuația (XIV, 1—13) ia forma:

$$\frac{1}{r_0^2 \sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r_0^2 \sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi = 0.$$

Înmulțind cu r_0^2 și însemnînd momentul de inerție mr_0^2 cu I, rezultă ecuația rotatorului rigid:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2 I}{h^2}E\psi=0, \qquad (XV,5-1)$$

în care E depinde numai de ϑ și φ:

$$E=\frac{I}{2}\left[\left(\frac{\mathrm{d}\vartheta}{\mathrm{d}t}\right)^2+\sin^2\vartheta\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right)^2\right].$$

Pentru rezolvarea ecuației diferențiale (XV, 5—1) vom apela la metoda separării variabilelor, în care scop vom pune:

$$\psi=\Theta(\vartheta)\,\Phi(\varphi),$$

Θ fiind o funcție numai de ϑ, iar Φ numai de φ. Făcînd înlocuirile corespunzătoare, ecuația (XV, 5—1) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{\sin\vartheta}{\Theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\vartheta}\right)+\frac{8\pi^2 I}{h^2}E\sin^2\vartheta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}. \qquad (XV,5-2)$$

Pentru ca egalitatea să subsiste, ambii săi membri trebuie să fie egali cu o constantă, pe care o vom însemna cu m^2. Obținem următoarele două ecuații diferențiale:

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+m^2\Phi=0, \qquad (XV,5-3)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\vartheta}\right)+\frac{8\pi^2 I}{h^2}E\Theta-\frac{m^2\Theta}{\sin^2\vartheta}=0. \qquad (XV,5-4)$$

Ecuația (XV, 5—3) are soluții de forma:

$\sin m\varphi$, $\cos m\varphi$, unde $m=0,\ 1,\ 2,\ \ldots$

$e^{\mathrm{i}m\varphi}$ „ $m=0,\pm 1,\pm 2,\ \ldots$

Vom prefera această din urmă formă. Pentru determinarea factorului de normalizare se efectuează integrala:

$$\int_0^{2\pi}\Phi\overset{*}{\Phi}\,\mathrm{d}\varphi=A^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi=2\pi A^2=1;\ A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluția normalizată este deci următoarea:

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m \varphi} \qquad m = 1, 2, \ldots \quad (XV, 5-5)$$

Pentru rezolvarea ecuației (XV, 5—4) să facem mai întîi schimbarea de variabilă $\cos \vartheta = x$, cînd rezultă:

$$(1 - x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} E\Theta - \frac{m^2}{1 - x^2}\Theta = 0. \quad (XV, 5-6)$$

Se poate demonstra[1] că soluțiile acestei ecuații rămîn finite în domeniul $|\vartheta| \leqslant \pi$ sau $|x| \leqslant 1$ dacă:

$$\frac{8\pi^2 I}{h^2} E = l(l+1) \qquad l = 0, 1, 2 \ldots \quad (XV, 5-7)$$

Energia rotatorului este astfel cuantificată:

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1). \quad (XV, 5-7')$$

Ecuația rezultată în urma condiției (XV, 5—7)

$$(1 - x^2)\frac{d^2\Theta}{dx^2} - 2x\frac{d\Theta}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1 - x^2}\right]\Theta = 0 \quad (XV, 5-8)$$

este ecuația asociată a lui Legendre, iar soluțiile sale sînt date de polinoamele asociate ale lui Legendre (funcțiile sferice asociate). Polinomul asociat de gradul l și de ordinul m, $P_l^m(x)$ este dat de relația:

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x), \quad (XV, 5-9)$$

în care:

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l}(x^2 - 1), \quad (XV, 5-10)$$

$P_l(x)$ este polinomul lui Legendre de gradul l. Expresiile primelor 8 polinoame ale lui Legendre sînt date în Apendice IV.

---

[1] Pentru demonstrație: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 52 și următoarea. A. Angot, op. cit., p. 494 și următoarea.

BCU IASI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

În urma acestor considerații, soluțiile ecuației (XV, 5—8) pot fi scrise sub forma:

$$\Theta_{l,\pm m}(\cos\vartheta) = A\,P_l^m(x) = A\,P_l^m(\cos\vartheta), \qquad \text{(XV, 5—11)}$$

unde A reprezintă factorul de normalizare.

Pentru a fi soluții ale ecuației (XV, 5—8), $P_l^m(x)$ trebuie să constituie un sistem ortogonal de funcții în intervalul $-1 \leqslant x \leqslant +1$. Această proprietate se poate dovedi ușor. Să considerăm, în acest scop, două soluții $P_n^m(x)$ și $P_l^m(x)$, unde $l \neq n$; introducîndu-le succesiv în (XV, 5—8) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}P_n^m}{\mathrm{d}x}\right] + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P_n^m = 0, \qquad \text{(XV, 5—12)}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\frac{\mathrm{d}P_l^m}{\mathrm{d}x}\right] + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]P_l^m = 0. \qquad \text{(XV, 5—13)}$$

Multiplicînd prima ecuație cu P_l^m, a doua cu P_n^m și făcînd diferența se obține:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[(1-x^2)\left(P_l^m\frac{\mathrm{d}P_n^m}{\mathrm{d}x} - P_n^m\frac{\mathrm{d}P_l^m}{\mathrm{d}x}\right)\right] + [n(n-1) - l(l-1)]P_n^m P_l^m = 0.$$

Integrînd între -1 și $+1$, primul termen se anulează din cauza factorului $(1-x^2)$ și rezultă imediat:

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x)\,P_l^m(x)\,\mathrm{d}x = 0, \qquad \text{(XV, 5—14)}$$

ceea ce era de demonstrat.

Pentru determinarea factorului de normalizare urmează să se calculeze integrala:

$$A^2\int_{-1}^{+1}[P_n^m(x)]^2\,\mathrm{d}x = 1. \qquad \text{(XV, 5—15)}$$

Calculele desfășurate pentru evaluarea integralei sînt date în Apendice V. Se găsește:

$$\int_{-1}^{+1}[P_l^m(x)]^2\,\mathrm{d}x = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\,\frac{2}{2l+1}.$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Factorul de normalizare ia deci valoarea:

$$A = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}. \qquad \text{(XV, 5—16)}$$

Soluția $\Theta_{l,\pm m}(\cos\vartheta)$ din (XV, 5—11) devine deci:

$$\Theta_{l,\pm m}(\cos\vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\vartheta), \qquad \text{(XV, 5—17)}$$

unde pentru m se va lua totdeauna valoarea sa absolută $|m|$[1].

Ținînd seamă de (XV, 5—5) și (XV, 5—17), funcției de undă îi revine expresia:

$$\psi = \Theta_{l,\pm m}(\vartheta)\Phi_{\pm m}(\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi}. \qquad \text{(XV, 5—18)}$$

Funcțiile:

$$P_n^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \text{ pentru } |m| \leqslant n \text{ sau } P_n^m(\cos\vartheta) \times \begin{cases} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi, \text{ pentru } 0 \leqslant m \leqslant n \end{cases} \qquad \text{(XV, 5—19)}$$

sînt denumite *armonice sferice* și se notează $Y_{n,\pm m}$. Uneori această denumire se dă armonicelor sferice normate, adică expresiei din dreapta egalității (XV, 5—18). Soluțiile ecuației lui Schrödinger pentru rotatorul rigid sînt deci armonice sferice normalizate. Ca și polinoamele lui Legendre asociate P_l^m, ele formează un sistem ortogonal de funcții. Funcția de undă poate fi atunci scrisă sub forma:

$$\psi = Y_{l,\pm m}(\vartheta, \varphi). \qquad \text{(XV, 5—20)}$$

Comparînd (XIV, 3—32) cu (XIV, 3—46) și (XIV, 3—32) cu (XIV, 3—38) rezultă succesiv:

$$M^2 Y_{l,\pm m} = \frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1) Y_{l,\pm m}, \qquad \text{(XV, 5—21)}$$

$$M_z Y_{l,\pm m} = \frac{h}{2\pi} m Y_{l,\pm m}.$$

Pentru a fi funcții proprii și ale hamiltonianului, ale cărui valori proprii pentru energie sînt $\frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$, aceste funcții sînt de asemenea funcții proprii ale momentului unghiular total, ale cărui valori proprii sînt

[1] Cîteva polinoame Legendre asociate (funcții sferice asociate) normalizate sînt date în Apendice VI.

$\frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1)$ și ale componentei M_z a momentului unghiular ale cărei valori proprii sînt $\pm m \frac{h}{2\pi}$. Avînd numai două coordonate, era de așteptat ca numai două variabile dinamice să fie simultan valori proprii, în loc de trei : moment unghiular total, componenta M_z și energia E. Existența a trei astfel de variabile se explică prin valabilitatea relației clasice $E = \frac{M^2}{2I}$, care este adevărată și pentru valorile proprii date mai înainte. Rămîn astfel numai două variabile dinamice *independente* care sînt simultan valori proprii.

În încheiere, să considerăm și *rotatorul rigid în plan*. Este un caz particular al sistemului considerat mai sus. Dacă mișcarea rotatorului are loc în planul $X\,O\,Y$, atunci $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ (constant) și ecuația (XV, 5—1) ia forma simplă :

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} E\psi = 0.$$

Comparînd-o cu (XV, 5—3) rezultă :

$$\psi = \Phi_{\pm m}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i m \varphi}, \quad m = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(XV, 5—22)}$$

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} m^2,$$

Funcțiile proprii pentru energie sînt de asemenea funcții proprii pentru M_z, ale cărui valori sînt $\pm \frac{h}{2\pi} m$.

6. OSCILATORUL ARMONIC

Vibrațiile atomilor în moleculele biatomice, mișcarea atomilor și ionilor în cristale atomice și ionice pot fi tratate ca mișcări ale oscilatorului armonic. De aici decurge importanța studiului acestui sistem fizic.

Oscilatorul armonic constă dintr-o particulă de masă m, care execută mișcări rectilinii sub acțiunea unei forțe de atracție spre un centru fix F, proporțională cu distanța de la centru și opusă mișcării. Alegînd ca direcție a mișcării axa OX cu originea în centrul fix, putem scrie :

$$F = -kx,$$

k fiind constanta elastică. Ea este legată de frecvența de vibrație ν a oscilatorului prin cunoscuta relație :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Cum forța F derivă de la un potențial V, rezultă succesiv :

$$F = -\frac{dV}{dx}\,; \quad \frac{dV}{dx} = kx\,; \quad E_p = V = \frac{1}{2}\,kx^2\,.$$

Ținînd seamă de expresia energiei potențiale și de limitarea mișcării particulei numai pe axa OX, ecuația lui Schrödinger pentru oscilatorul armonic ia forma :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}\,kx^2\right)\psi = 0\,. \qquad \text{(XV, 6—1)}$$

Introducînd notațiile :

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\,E = \alpha\,, \quad \frac{4\pi^2 m\,k}{h^2} = \beta^2\,,$$

ecuația lui Schrödinger devine :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2)\,\psi = 0\,. \qquad \text{(XV, 6—2)}$$

O ecuație încă mai adecvată se obține făcînd schimbarea de variabilă :

$$\xi = \sqrt{\beta}\,x\,.$$

Atunci : $\dfrac{d^2\psi}{dx^2} = \beta\,\dfrac{d^2\psi}{d\xi^2}$ și ecuația precedentă ia forma :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - \xi^2\right)\psi = 0\,. \qquad \text{(XV, 6—3)}$$

Pentru integrarea ecuației (XV, 6—3) să începem prin a-i determina o soluție asimptotică, pentru valori foarte mari ale variabilei ξ. În aceste condiții, raportul $\dfrac{\alpha}{\beta}$ poate fi neglijat față de ξ^2 și ψ urmează să satisfacă aproximativ ecuația :

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi^2\,\psi = 0\,, \qquad \text{(XV, 6—4)}$$

care are soluțiile :

$$e^{+\frac{1}{2}\xi^2}\,, \quad e^{-\frac{1}{2}\xi^2}\,.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece ele trebuie să se anuleze pentru $\xi = \pm \infty$, rezultă că numai a doua expresie îndeplinește această cerință: este soluția asimptotică căutată.

Pentru determinarea funcțiilor de undă $\psi(\xi)$ din (XV, 6—3), vom încerca o soluție generală de forma:

$$\psi(\xi) = u(\xi)\, e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \qquad \text{(XV, 6—5)}$$

Făcînd înlocuirile în (XV, 6—3) rezultă ecuația:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du}{d\xi} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) u = 0. \qquad \text{(XV, 6—6)}$$

Se demonstrează [1]) că soluția $u\, e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$ este continuă și finită în intervalul $\pm \infty$, dacă este îndeplinită condiția:

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2n, \quad \text{unde } n = 0, 1, 2\ldots \qquad \text{(XV, 6—6')}$$

Atunci (XV, 6—6) ia forma:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} - 2\xi \frac{du}{d\xi} + 2nu = 0, \qquad \text{(XV, 6—6'')}$$

care reprezintă *ecuația diferențială a lui Hermite*. Soluțiile sale sînt date de polinoamele $H_n(\xi)$, definite prin soluția:

$$H_n(\xi) = (-1)^n\, e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}, \qquad \text{(XV, 6—7)}$$

denumite *polinoamele lui Hermite*. Cîteva astfel de polinoame sînt date în Apendice VII. Funcțiile de undă normalizate ale oscilatorului armonic sînt date de expresia:

$$\psi(\xi) = \left(\frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n\, n!}\right)^{1/2} H_n(\xi)\, e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \qquad \text{(XV, 6—8)}$$

în care $\left(\frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n\, n!}\right)^{1/2}$ este factorul de normalizare [2]).

[1]) Pentru demonstrație: H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball, op. cit., p. 63; Clemens Schaefer, op. cit., p. 280; W. Kauzmann, op. cit., p. 203.

[2]) Calculul factorului de normalizare este dezvoltat în Apendice VII.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XV, 6—6) se deduce următoarea formulă pentru cuantificarea energiei oscilatorului armonic :

$$E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}\left(n+\frac{1}{2}\right) = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu,\ n = 0,1,2, \qquad (XV,\ 6—9)$$

n fiind numărul cuantic de vibraţii. Acest rezultat diferă de formula clasică de cuantificare (VII, 1—3). Numai pentru numere cuantice mari fracţiunea $\frac{1}{2}$ poate fi neglijată faţă de n şi relaţiile (VII, 1—3) şi (XV, 6—9) duc atunci la acelaşi rezultat.

Potrivit ecuaţiei (XV, 6—9) oscilatorul armonic nu poate avea o energie egală cu zero. Cea mai mică energie a sa este $\frac{1}{2}\ h\nu$ (cînd $n = 0$) : este energia de (punctul) zero a oscilatorului armonic.

Această interesantă particularitate este o cerinţă a relaţiilor de incertitudine. Într-adevăr, cînd energia oscilatorului ar deveni nulă, el ar avea şi momentul liniar nul şi ar fi totodată exact localizat : în poziţia de energie potenţială minimă. Incertitudinea necesară în determinarea simultană a poziţiei şi momentului implică energia de zero.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Biblioteca Fac. de Chimie

Capitolul XVI

TEORIA ATOMILOR HIDROGENOIZI

Ca și în § VIII, 1 vom considera un sistem format dintr-un nucleu, cu sarcina electrică pozitivă Ze și masă M și un electron de sarcină electrică $-e$ și masă m_0. Vom face mai întîi abstracție de mișcarea nucleului hidrogenoidului, ceea ce reduce problema la mișcarea unei singure particule — a electronului. Pentru tratarea riguroasă a problemei vom lua apoi în considerare și mișcarea simultană a nucleelor.

1. NUCLEUL HIDROGENOIDULUI ESTE IMOBIL

Simetria mișcării justifică utilizarea coordonatelor sferice. Așezînd originea acestora în centrul nucleului, energia potențială E_p a sistemului este :

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r}.$$

Ecuația lui Schrödinger în coordonate sferice (XIV, 1—13) ia atunci forma :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+$$

$$+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi=0. \qquad \text{(XVI, 1—1)}$$

Pentru separarea variabilelor se efectuează substituția :

$$\psi = R(r)\,Y(\vartheta,\varphi). \qquad \text{(XVI, 1—2)}$$

În urma înlocuirilor corespunzătoare se obține ecuația :

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)r^2=-\frac{1}{Y\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)-$$

$$-\frac{1}{Y\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}. \qquad \text{(XVI, 1—3)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru valabilitatea ecuației, ambii membri ai egalității trebuie să fie egali cu o constantă, pe care o vom însemna cu A. Se obțin astfel următoarele două ecuații :

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+AY=0,$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{A}{r^2}\right]R=0. \qquad \text{(XVI, 1—4)}$$

Prima ecuație ne este bine cunoscută de la studiul rotatorului. Soluțiile sale sînt date de (XV, 5—20)

$$\psi(\vartheta,\varphi)=Y_{l,\pm m}(\vartheta,\varphi),$$

unde :

$$A=l(l+1),\ l\geqslant|m|.$$

Înlocuind în ecuația a doua constanta A și efectuînd calculele rezultă ecuația diferențială :

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\left[\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0. \qquad \text{(XVI, 1—5)}$$

Ecuația conține energia E ca parametru. După valorile acesteia, trebuie deosebite, de la început, două cazuri, după cum $E<0$ sau $E>0$.

Vom trata mai întîi primul caz : $E<0$. În acest caz este avantajoasă, pentru simplificarea expresiilor de mai tîrziu, substituția următoare :

$$\rho=2\sqrt{-\frac{8\pi^2 m_0}{h^2}E}\,r=2\alpha r. \qquad \text{(XVI, 1—6)}$$

Ecuația (XVI, 1—5) devine atunci :

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}+\left[-\frac{1}{4}-\frac{Ze^2\alpha}{2E}\frac{1}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]R=0. \qquad \text{(XVI, 1—7)}$$

O soluție asimptotică a ecuației ($\rho\to\infty$) se obține neglijînd în (XVI, 1—7) termenii în $\frac{1}{\rho}$ și $\frac{1}{\rho^2}$. Rezultă astfel ecuația simplă :

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{R}{4}=0,$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care admite soluțiile : $e^{+\frac{\rho}{2}}$ și $e^{-\frac{\rho}{2}}$. Numai a doua soluție satisface cerințele problemei ($R = 0$, cînd $\rho \to \infty$). Ținînd seamă de acest rezultat, încercăm pentru (XVI, 1—7) o soluție de forma :

$$R(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}} v(\rho). \qquad \text{(XVI, 1—8)}$$

Se obține următoarea ecuație diferențială în v :

$$\frac{d^2v}{d\rho^2} + \left(\frac{\rho}{2} - 1\right)\frac{dv}{d\rho} - \left[\left(\frac{Ze^2\alpha}{2E} + 1\right)\frac{1}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right] v = 0, \qquad \text{(XVI, 1—9)}$$

pentru a cărei integrare vom pune :

$$v = \rho^\beta \Sigma c_p \rho^p, \quad p = 0, 1, 2, \ldots \qquad \text{(XVI, 1—10)}$$

Pentru a determina exponentul β, se reia ecuația diferențială (XVI, 1—9) ținînd seamă de (XVI, 1—10) și se caută factorul termenului $c_0 \rho^{\beta-2}$ cu exponentul cel mai mic din rezultat. Se obține :

$$c_0\beta(\beta - 1) + 2\, c_0\beta - c_0 l(l+1) = 0.$$

Deoarece c_0 este diferit de zero, rezultă :

$$\beta(\beta + 1) = l(l+1).$$

Condiția este îndeplinită dacă $\beta = l$ sau $\beta = -(l+1)$. În cazul din urmă, ρ ar conține puteri negative și funcția v ar deveni infinită pentru $\rho = 0$. Rămîne deci valabilă egalitatea : $\beta = l$. Expresia funcției v devine deci :

$$v = \rho^l \Sigma c_p \rho^p. \qquad \text{(XVI, 1—11)}$$

În urma introducerii acestei expresii în (XVI, 1—9) se obține formula generală de recurență :

$$c_{p+1}[(l+p+1)(l+p+2) - l(l+1)] = c_p\left[l + p + 1 + \frac{Ze^2\alpha}{2E}\right].$$

Pentru ca funcția v să rămînă finită cînd $\rho \to \infty$, trebuie ca seria să se anuleze de la un grad anumit al termenilor săi, adică v să se reducă la un polinom. Dacă termenii se anulează de la $p = n_r$ înainte, se poate scrie :

$$c_{n_r}\left(l + n_r + 1 + \frac{Ze^2\alpha}{2E}\right) = 0,$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde:

$$E = -\frac{Ze^2\alpha}{2(n_r + l + 1)}.$$

Înlocuind mărimea α prin valoarea sa din (XVI, 1–6) și punînd:

$$n_r + l + 1 = n, \quad n = 1, 2, \ldots,$$

se obține, pentru energia hidrogenoidului:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \qquad \text{(XVI, 1–12)}$$

expresie identică cu (VIII, 1–5) dedusă din teoria lui Bohr. Numărul n, definit prin (XVI, 1–12) îl numisem număr cuantic principal. După modelul lui Bohr

$$n = n_r + k,$$

unde n_r este numărul cuantic radial. Comparînd această relație cu (XVI, 1–12) rezultă că acest număr este egal cu rangul (indicele coeficientului) primului termen nul din seria $\Sigma c_p \rho^p$, rang care a fost intenționat notat cu n_r. Tot din (XVI, 1–12) decurg relațiile:

$$1 \leqslant k \leqslant n, \quad k = l + 1.$$

Toate aceste rezultate nu se mai obțin cu ajutorul unor condiții auxiliare, ca în teoria lui Bohr, ci sînt deduse direct din cerințele matematice ale problemei pusă de sistemul fizic. Față de teoria cuantică clasică, mecanica cuantică se prezintă astfel ca edificiu mai coerent, încadrat într-o logică mai riguroasă, mai cuprinzătoare.

Acum, după determinarea legii de cuantificare a energiei hidrogenoidului, să urmărim în continuare problema funcției radiale R. Să notăm cu $L(\rho)$ polinomul de gradul n_r la care se reduce $\Sigma c_p \rho^p$ din (XVI, 1–10) care astfel devine:

$$v = \rho^l L(\rho). \qquad \text{(XVI, 1–13)}$$

Să formăm ecuația diferențială pentru $L(\rho)$. Diferențiind ecuația (XVI, 1–13) rezultă succesiv:

$$\frac{dv}{d\rho} = \rho^{l-1}\left(\rho \frac{dL}{d\rho} + lL\right); \quad \frac{d^2v}{d\rho^2} = \rho^{l-2}\left[\rho^2 \frac{d^2L}{d\rho^2} + \right.$$

$$\left. + 2l\rho \frac{dL}{d\rho} + l(l-1)L\right].$$

Introducînd aceste rezultate în (XVI, 1—9) şi ţinînd seamă de (XVI, 1—12), (VIII, 1—5) şi (XVI, 1—6), se obţine ecuaţia diferenţială :

$$\rho \frac{d^2L}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho)\frac{dL}{d\rho} + (n - l - 1)L = 0 . \quad \text{(XV, 1—14)}$$

Punînd $2l + 1 = a$, $n - l - 1 = b$, ecuaţia ia forma :

$$\rho \frac{d^2L}{d\rho^2}(a + 1 - \rho)\frac{dL}{d\rho} + bL = 0 . \quad \text{(XV, 1—15)}$$

Soluţiile acestei ecuaţii sînt *polinoamele lui Laguerre asociate* care se notează prin $L^a_{a+b}(\rho)$. În cazul de faţă $a = 2l + 1$, $a + b = n + l$ şi polinoamelor le revine notaţia $L^{2l+1}_{n+l}(\rho)$.Pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal n există atîtea polinoame Laguerre asociate, cîte valori l permise, adică tot n căci l poate lua în total n valori întregi, de la 0 la $(n - 1)$ (inclusiv). Diferenţa dintre indicele de jos şi de sus $(n - l - 1)$ este egală cu gradul n_r al polinomului. În domeniul 0, ∞, polinomul are n rădăcini reale.

Coeficienţii termenilor polinomului pot fi calculaţi cu ajutorul formulei generale de recurenţă dată mai sus. Se obţine următoarea expresie a polinoamelor $L^{2l+1}_{n+l}(\rho)$ (abstracţie făcînd de factorul de normalizare) :

$$L^{2l+1}_{n+l}(\rho) = (-1)^{n+l}\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}\left[\rho^{n-l-1} - \frac{(n+l)(n-l-1)}{1!}\rho^{n-l-2} + \right.$$
$$\left. + \frac{(n+l)(n-l-1)(n-l-2)}{2!}\rho^{n-l-3} + \ldots\right] . \quad \text{(XVI, 1—16)}$$

Cîteva polinoame Laguerre asociate sînt date în Apendice VIII.

În urma rezultatelor obţinute, putem scrie pentru funcţia radială R :

$$R(\rho) = N_R\, e^{-\frac{\rho}{2}}\, \rho^l L^{2l+1}_{n+l}(\rho), \quad \text{(XVI, 1—17)}$$

N_R fiind factorul de normalizare, dat de relaţia :

$$N_R^2 \int_0^\infty R^2_{n,l}(\rho)\, r^2\, dr = 1 .$$

Exprimînd integrala prin ρ în loc de r şi ţinînd seamă de (XVI, 1—6), rezultă :

$$\frac{N_R^2}{(2\alpha)^3}\int_0^\infty R^2_{n,l}(\rho)\, \rho^2\, d\rho = 1 . \quad \text{(XVI, 1—18)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Evaluînd integrala [1]), se obține :

$$N_R = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m_0 Z e^2}{n h^2}\right)^3} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}.$$

După (VIII, 1—3) însă :

$$\frac{8\pi^2 m_0 Ze^2}{h^2} = \frac{2Z}{a_0},$$

a_0 fiind raza primei orbite Bohr a hidrogenului. Factorul de normalizare mai poate fi deci scris sub forma :

$$N_R = \left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \qquad \text{(XVI, 1—18')}$$

Pentru hidrogen ($Z = 1$), rezultă :

$$N_R = \left(\frac{2}{n a_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}. \qquad \text{(XVI, 1—18'')}$$

În urma acestor rezultate, funcția radială $R_{n,l}(r)$ poate fi scrisă sub forma :

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}\, e^{-\frac{Zr}{n a_0}} \left(\frac{2Zr}{n a_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n a_0}\right). \qquad \text{(XVI, 1—19)}$$

În Apendice IX sînt date expresiile cîtorva funcții radiale normalizate pentru atomii hidrogenoizi.

Din (XVI, 1—2), (XV, 5—20) și (XVI, 1—19), rezultă funcția proprie normalizată $\psi_{n,l,m} = R(r)\,\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$:

$$\psi_{n,l,m} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \sqrt{\left(\frac{2Z}{n a_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \times$$

$$\times\, e^{im\varphi} P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{-\frac{Zr}{n a_0}} \left(\frac{2Zr}{n a_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n a_0}\right). \qquad \text{(XVI,1—20)}$$

Expresiile cîtorva funcții proprii sînt date în Apendice X.

În legătură cu funcțiile proprii din (XVI, 1—20) sînt de subliniat condițiile :

$$0 \leqslant l \leqslant n-1, \quad -l \leqslant m \leqslant +l \text{ sau } l \geqslant |m|. \qquad \text{(XVI, 1—21)}$$

[1]) Pentru evaluarea integralei : H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 62 ; A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", II, Band, Braunschweig, 1930, p. 751.

Caracteristic pentru tratarea cuanto-mecanică a mișcării electronului într-un cîmp electric central este apariția numărului cuantic l în locul numărului cuantic secundar $k = l + 1$ din teoria lui Bohr. Din § XVI, 3 și din expresia funcțiilor proprii rezultă că valorile proprii ale pătratului momentului unghiular M^2 fiind egale cu $l(l+1)\frac{h^2}{4\pi^2}$, momentul unghiular, pe care-l notasem cu p_φ este dat de relația :

$$p_\varphi = \sqrt{l(l+1)}\,\frac{h}{2\pi}.$$

Anticipînd, s-a utilizat această relație în capitolele VIII, IX și X.

Condiția a doua din (XVI, 1—21) reamintește relațiile (VIII, 4—9) și (VIII, 4—10) în care figurează numărul cuantic magnetic. El dă valoarea proiecției momentului unghiular M_z pe axa OZ :

$$M_z = \pm m\,\frac{h}{2\pi}.$$

Această relație poate fi privită ca o *cuantificare* a orientării momentului unghiular, așa cum s-a procedat în § VIII, 4 (cuantificarea în spațiu) și în figura VIII — 7. În timp însă ce în teoria lui Bohr cele trei proiecții ale momentului unghiular sînt riguros determinate (caracteristic pentru mecanica clasică), în mecanica cuantică numai una dintre proiecții — M_z — este determinată, ceea ce nu este suficient pentru o orientare propriu-zisă în spațiu. Cu această rezervă, se poate folosi în continuare denumirea de cuantificare în spațiu și figura VIII — 7.

Așa cum rezultă din a doua condiție (XVI, 1—21), la o valoare a numărului cuantic l corespund $2l + 1$ funcții proprii care se deosebesc prin valorile numărului cuantic m. Cum la fiecare număr cuantic principal n corespund n valori pentru l, numărul funcțiilor proprii care corespund la numărul cuantic principal n este astfel dat de relația [1] :

$$\sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2. \qquad \text{(XVI, 1—22)}$$

Sistemul este deci multiplu degenerat : la un nivel n de energie, degenerescența este de gradul n^2.

Funcțiile proprii $\psi_{n,l,m}$ date de relația (XVI, 1—20), dintre care cîteva sînt date în Apendice X, constituie echivalentul cuanto-mecanic al orbitelor clasice ale electronului unui hidrogenoid. De aceea ele se numesc, cu un termen potrivit, *orbitale*. Pentru a fi deosebite de orbitalele asociate moleculelor (de orbitalele moleculare, de care ne vom ocupa mai tîrziu) ele sînt denumite *orbitale atomice*. Legătura dintre orbitalele atomice și traiectoriile electronului decurge din analiza distribuției de probabilitate

[1] Verifică această cerință la funcțiile proprii $\psi_{n,l,m}$ din Apendice X.

a sarcinii electronului în jurul nucleului atomic, schiţată în cele ce urmează.

S-a subliniat în § XIV, 1 că expresia $\psi^*\psi\, d\tau$ reprezintă probabilitatea ca particula considerată — electronul — să se găsească în elementul de volum $d\tau$. În cazul de faţă, din (XV, 1—2) rezultă :

$$\psi^*\psi\, d\tau = [R_{nl}(r)]^2\, [Y_{lm}(\vartheta, \varphi)]^2\, r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi\,, \quad \text{(XVI, 1—23)}$$

$d\tau$ fiind egal cu $r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$. Atribuind electronului o distribuţie spaţială, produsul $\psi^*\psi$ reprezintă *densitatea de probabilitate* a „norului electronic" într-un punct din spaţiu.

Să determinăm mai întîi probabilitatea ca electronul să se afle la distanţa cuprinsă între r şi $r + dr$ de nucleu, indiferent de unghiurile ϑ şi φ. În acest scop se integrează expresia precedentă în raport cu ϑ şi φ. Armonicele sferice fiind normalizate, se obţine :

$$P(r) = [R_{n,l}(r)]^2\, r^2 dr.$$

$P(r)$ este probabilitatea de distribuţie căutată. În locul acesteia se poate folosi avantajos expresia :

$$4\pi[R_{n,l}(r)]^2\, r^2 dr,$$

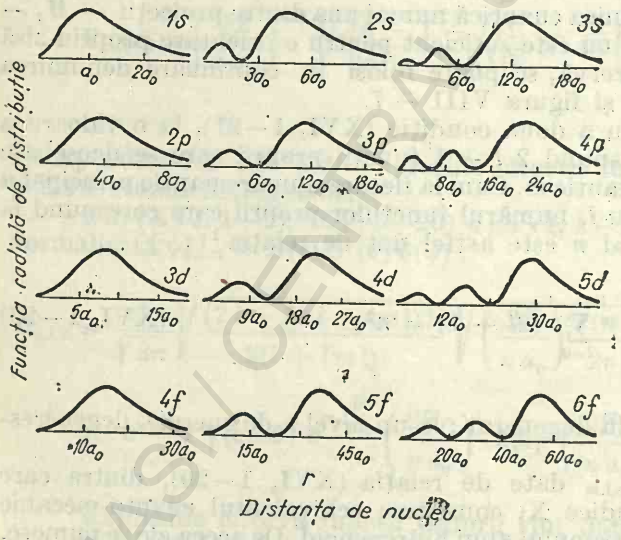


Fig. XVI—1. — Reprezentarea grafică a funcţiilor radiale de distribuţie.

în care $4\pi[R_{nl}(r)]^2 r^2$ reprezintă *densitatea radială* sau funcţia radială de distribuţie. Ea exprimă probabilitatea ca electronul să fie găsit pe o suprafaţă sferică la distanţa r de nucleu. În figura XVI — 1 este înfăţişată grafic forma cîtorva funcţii radiale de distribuţie pentru hidrogen ($Z = 1$) la a căror denumire s-au utilizat binecunoscutele notaţii din spectroscopie.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ "MIHAI EMINESCU" IAŞI

Din figură se vede că pentru stările $1s$, $2p$, $3d$ etc..., curbele prezintă cîte un *singur maxim la distanţele* a_0, $4a_0$, $9a_0$ etc..., aşa cum rezultă şi din ecuaţia (VIII, 1—3), dedusă din teoria lui Bohr, pentru traiectoriile circulare ale electronului. Razele traiectoriilor circulare Bohr reprezintă deci distanţe de nucleu la care densitatea radială are valori maxime, adică la care se află frecvent electronul. Acest rezultat oglindeşte, într-o formă, legătura dintre teoria cuantică clasică şi mecanica cuantică.

Exerciţiu: Utilizînd orbitala ψ_{1s} din Apendice X, să se arate că în atomul de hidrogen ($Z = 1$) în stare fundamentală ($n = 1$), distanţa electronului de nucleu, la care densitatea radială ia valoarea maximă, este egală cu a_0. Indicaţie: se anulează derivata orbitalei în raport cu r şi se rezolvă ecuaţia obţinută.

O importanţă deosebită pentru studiul legăturii chimice prezintă orbitalele atomice din (XV, 1—20). După cum $l = 0, 1, 2, \ldots$, vom deosebi orbitala s, p, d,... Pentru o valoare dată numărului cuantic principal n, există o singură orbitală s: ψ_{1s}, ψ_{2s},... Fiindcă nu depind de ϑ şi φ orbitalele s, ca şi densităţile radiale corespunzătoare, au simetrie sferică: fig. XVI — 2. Pe cînd orbitala ψ_{1s} este totdeauna pozitivă, orbitala ψ_{2s} nu poate fi numai pozitivă, deoarece atît ψ_{1s} cît şi ψ_{2s} fiind funcţii proprii ale ecuaţiei lui Schrödinger, ele sînt ortogonale. Se spune că orbitala ψ_{2s} are un nod: este sfera pe care orbitala se anulează [1]). În interiorul sferei, ψ_{2s} este pozitivă, în afara acesteia, este negativă. O orbitală ns are $(n - 1)$ noduri radiale (sfere nodale). Cînd n creşte, orbitalele devin tot mai difuze.

Dacă $n = 2$ şi $l = 1$, rezultă 3 orbitale p, după cum m ia valorile 0, $+1$ sau -1. Expresiile lor sînt date în Apendice X. Orbitalele p sînt complet echivalente şi liniar independente; ele diferă numai prin orientare. Orbitala ψ_{2p_z} ($m = 0$) are o valoare maximă absolută, pentru un r dat, cînd $\vartheta = 0$ sau $\vartheta = \pi$, pozitivă în primul caz, negativă în al doilea. Valorile pentru $\vartheta = 0$ şi $\vartheta = \pi$ cad pe axa OZ. Pentru $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ şi $3\frac{\pi}{2}$, orbitala se anulează: planul $XOY(z = 0)$ este suprafaţă nodală pentru ψ_{2p_z}. Orbitala ψ_{2p_z} nu depinde de unghiul φ şi valoarea sa îşi schimbă semnul cînd ϑ se schimbă în $\frac{\pi}{2} - \vartheta$: unui punct dat, definit prin r şi ϑ, îi corespunde un punct simetric în raport cu planul XOY. Deci orbitala ψ_{2p_z} este antisimetrică în raport cu acest plan (fig. XVI—2).

Orbitalele ψ_{2p_x} şi ψ_{2p_y} sînt asemănătoare (fig. XVI—2). Pentru ψ_{2p_x} planul $YOZ(x = 0)$ este suprafaţă nodală, iar pentru ψ_{2p_y}, planul $XOZ(y = 0)$. Pe orbitale sînt marcate regiunile în care funcţiile ψ sînt pozitive ori negative.

La $n = 3$ corespund 9 orbitale din care una s, trei p şi 5 orbitale d: d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, $d_{z^2-x^2}$. Două din aceste orbitale sînt redate în figura XVI — 2. Ele sînt formate din cîte 4 regiuni, ale căror semne alternează, despărţite prin cîte două plane nodale.

---

[1]) Pentru o prezentare sugestivă a norului electronic: C.A. Coulson, „Valence", Oxford, 1959, p. 24, E. V. Spolski, op. cit., vol. II, p. 100.

Vom trece peste orbitalele f, $g\ldots$, în general mai complicate şi mai rar utilizate [1]).

De observat că dacă orbitalele sînt antisimetrice în raport cu planele nodale, densitatea de probabilitate, fiind proporţională cu pătratul funcţiilor orbitale, este totdeauna pozitivă şi simetrică în raport cu acest plan.

Să considerăm, în încheiere, şi cazul cînd $E > 0$. În ecuaţia (XVI, 1—5) vom înlocui variabila r prin ρ' dată de relaţia :

$$\rho' = 2\sqrt{\frac{8\pi^2 m_0 E}{h^2}}\, r = 2\,\alpha' r, \qquad \text{(XVI, 1—6')}$$

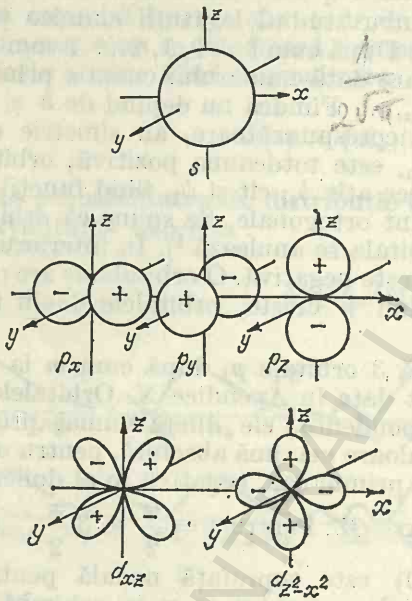


Fig. XVI—2. — Orbitale atomice.

asemănătoare relaţiei (XVI, 1—6). Pentru $R(\rho')$ se obţine atunci ecuaţia :

$$\frac{d^2R}{d\rho'^2} + \frac{2}{\rho'}\frac{dR}{d\rho'} + \left[\frac{1}{4} + \frac{\alpha' Ze^2}{2E}\frac{1}{\rho'} - \frac{l(l+1)}{\rho'^2}\right] R = 0, \qquad \text{(XVI, 1—7')}$$

care se deosebeşte de (XVI, 1—7) numai prin semnul unor mărimi comune. Această schimbare de semn modifică ecuaţia asimptotică, care acum ia forma :

$$\frac{d^2R}{d\rho'^2} + \frac{R}{4} = 0,$$

[1]) O prezentare mai completă a orbitalelor atomice şi a legăturii lor cu orbitele lui Bohr: A. Sommerfeld, op. cit., II, p. 86, E.V. Spolski, op. cit., II, p. 85.

ECUATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

a cărei soluție este $e^{\pm i\frac{\rho'}{2}}$. Prin analogie cu (XVI, 1—8), $R(\rho')$ devine:

$$R(\rho') = e^{\pm i\frac{\rho'}{2}} v(\rho'), \qquad \text{(XVI, 1—8')}$$

de unde ecuația diferențială:

$$\frac{d^2v}{d\rho'^2} + \left(\frac{2}{\rho'} + i\right)\frac{dv}{d\rho'} + \left[\left(\frac{\alpha' Ze^2}{2E} \pm i\right) - \frac{l[l+1)}{\rho'^2}\right]v = 0. \qquad \text{(XVI, 1—9')}$$

În noua ecuație (XVI, 1—9'), intră coeficienți complecși, spre deosebire de (XVI, 1—9). Punînd pentru integrare:

$$v = \rho'^{\beta}\Sigma c_p \rho'^{p}, \qquad p = 0, 1, 2\ldots, \qquad \text{(XVI, 1—10')}$$

se găsește $\beta = l$ și deci

$$v = \Sigma c_p \rho'^{(p+l)}. \qquad \text{(XVI, 1—10'')}$$

Făcînd înlocuirile în (XVI, 1—9') se obține formula de recurență:

$$c_{p+1}[(p+l+1)(p+l+2) - l(l+1)] + c_p\left[\pm(p+l+1)i + \frac{\alpha' Ze^2}{2E}\right] = 0,$$

care, din cauza dublului semn, se desface în două relații:

$$c_{p+1}[(p+l+1)(p+l+2) - l(l+1)] + c_p\left[+(p+l+1)i + \frac{\alpha' Ze^2}{2E}\right] = 0,$$

(XVI, 1—24)

$$\overset{*}{c}_{p+1}[(p+l+1)(p+l+2) - l(l+1)] + \overset{*}{c}_p\left[-(p+l+1)i + \frac{\alpha' Ze^2}{2E}\right] = 0.$$

Alegînd coeficienții c_0 și $\overset{*}{c}_0$ egali și reali, ceilalți coeficienți sînt complex-conjugați și $R(\rho')$ devine:

$$R(\rho') = e^{i\frac{\rho'}{2}}\Sigma c_p \rho'^{(p+l)} + e^{-i\frac{\rho'}{2}}\Sigma \overset{*}{c}_p \rho'^{(p+l)}. \qquad \text{(XVI, 1—25)}$$

Seriile din (XVI, 1—25) sînt convergente și pentru $\rho' \to \infty$ deoarece se ajunge astfel la soluția asimptotică, finită. În aceste condiții, nu mai este necesară condiția ca seriile să se reducă la polinoame pentru a obține valorile permise ale energiei E ca în cazul cînd $E < 0$, tratat mai sus. Nu mai există deci nici o restricție pentru E, care poate lua, în consecință,

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

orice valoare. La spectrul discontinuu obținut în primul caz, în urma cuantificării energiei prin (VIII, 1—5), se asociază un *spectru continuu*, așa cum rezultă și din teoria lui Bohr.

Cu ajutorul rezultatelor obținute în acest capitol privind valorile energiei (atît pentru $E < 0$ cît și pentru $E > 0$), nu se poate edifica nemijlocit teoria spectrelor hidrogenoizilor. Pentru aceasta este necesară cunoașterea mecanismului cuanto-mecanic de emisie și absorbție a radiației care poate fi abordat cu ajutorul teoriei perturbațiilor [1]). Din teoria cuanto-mecanică a emisiei radiației să reținem aici fundamentarea postulatului lui Bohr (ecuația VIII, 1—6) și a regulilor de selecție ($\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0$, ± 1). Completînd rezultatele de mai sus cu aceste regularități se poate elabora teoria spectrelor hidrogenoizilor (afară de structura fină) urmînd calea din teoria cuantică clasică, cunoscută din capitolul VIII, asupra căreia nu este necesară o revenire.

Rezultatele obținute mai sus permit de asemenea tratarea cuanto-mecanică a fenomenului Zeeman normal și a electronului luminos. Ne vom opri numai asupra acestuia din urmă [2]).

2. TEORIA ELECTRONULUI LUMINOS

Pentru explicarea cuanto-mecanică a spectrelor elementelor alcaline și a sistemelor fizice asemănătoare este necesară extinderea teoriei dezvoltată mai sus la cîmpuri centrale necoulombiene, în care energia potențială E_p a electronului este dată de relația:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r}\left(1 + \frac{c_1}{r} + \frac{c_2}{r^2} + \dots\right),$$

$c_1, c_2 \dots$ avînd semnificațiile cunoscute din § VIII, 7. Reținînd numai termenul în c_1 din dezvoltare, ecuația lui Schrödinger ia forma:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E + \frac{Ze^2}{r}\left(1 + \frac{c_1}{r}\right)\right]\psi = 0. \qquad \text{(XVI, 2—1)}$$

Ca și mai sus, factorii:

$$e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\vartheta)$$

pot fi separați. Se obține astfel partea radială $R(r)$ din funcția proprie. Prin analogie cu (XVI, 1—5) putem scrie direct:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[\left(E + \frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{r^2}c_1\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0, \qquad \text{(XVI, 2—2)}$$

---

[1]) Pentru teoria radiației: Cl. Schaefer, op. cit., p. 412.
H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., 107.

[2]) Pentru teoria efectului Zeeman normal: A. Sommerfeld, op. cit. II, p. 103.
Cl. Schaefer, op. cit., p. 294.
E. V. Spolski, op. cit., II, p. 146.

fără a fi necesară efectuarea calculelor. Ecuația (XVI, 2—2) devine formal identică cu (XVI, 1—5) dacă în loc de l se introduce mărimea l', definită prin relația:

$$l'(l'+1) = l(l+1) - \frac{8\pi^2 m_0 Ze^2}{h^2} c_1 .$$

Rezolvînd în raport cu l' și păstrînd numai valoarea pozitivă a radicalului, se obține:

$$l' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{(2l+1)^2 - 32\frac{\pi^2 m_0 Ze^2}{h^2} c_1}. \qquad \text{(XVI, 2—3)}$$

Dezvoltînd după formula binomului și reținînd numai primii 2 termeni, rezultă:

$$l' = l - \frac{4\pi^2 m_0 Ze^2}{\left(l+\frac{1}{2}\right)h^2} c_1, \qquad \text{(XVI, 2—4)}$$

Comparînd acest rezultat cu expresia:

$$n_r + l + 1 = n$$

din § XVI, 1, putem scrie:

$$n_r + l' + 1 = n - \frac{4\pi^2 m_0 Ze^2}{\left(l+\frac{1}{2}\right)h^2} c_1,$$

rezultat asemănător cu (VIII, 7—6) în care însă numărul cuantic secundar k este înlocuit cu $l+\frac{1}{2}$. Introducînd numărul cuantic principal efectiv n^*, relația precedentă devine:

$$n^* = n + \Delta = n - \frac{4\pi^2 m_0 Ze^2}{\left(l+\frac{1}{2}\right)h^2} c_1. \qquad \text{(XVI, 2—5)}$$

Din (XVI, 2—5) rezultă, ca și din (VIII, 7—6), semnificarea corecției lui Rydberg. Energia sistemului este dată de expresia:

$$E = \frac{RZ^2 ch}{\left(n - \frac{4\pi^2 m_0 Ze^2}{\left(l+\frac{1}{2}\right)h^2} c_1\right)^2}, \qquad \text{(XVI, 2—6)}$$

asemănătoare cu (VIII, 7—7). În urma completei asemănări dintre (XVI, 2—6), (XVI, 2—7) și (VIII, 7—6), (VIII, 7—7), teoria spectrelor alcalinoidelor prezentată după teoria cuantică clasică în § VIII, 7 își păstrează întreaga valabilitate.

De observat că în (VIII, 7—6), (VIII, 7—7) figurează sarcina efectivă Z'. Pentru un element p-ionizat $Z' = p + 1$. În (XVI, 2—6)și XVI, 2—7) s-a păstrat notația Z în loc de Z'.

BU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. CORECȚIA PENTRU MIȘCAREA NUCLEULUI ATOMULUI HIDROGENOID

Să considerăm acum și cazul cînd nucleul hidrogenoidului nu mai este imobil. Dacă însemnăm cu M masa nucleului și cu m_0 masa electronului, ecuația (XVI, 1—20) ia forma :

$$\frac{1}{m_0}\Delta_1\psi + \frac{1}{M}\Delta_2\psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - E_p)\psi = 0, \qquad \text{(XVI, 3—1)}$$

x_1, y_1, z_1 fiind coordonatele electronului iar x_2, y_2, z_2 ale nucleului. Să introducem coordonatele centrului de greutate $\xi, \eta\ \zeta$ și coordonatele relative x, y, z ale masei M în raport cu m_0. Prin definiție :

$$(M + m_0)\xi = m_0 x_1 + M x_2, \quad x = x_2 - x_1. \qquad \text{(XVI, 3—2)}$$

Se pot scrie, la fel, alte două perechi de relații, pentru celelalte coordonate.

Urmează acum să exprimăm operatorii Δ_1 și Δ_2 prin noile coordonate. În acest scop, deducem din (XVI, 3—2) expresiile :

$$\frac{\partial\xi}{\partial x_1} = \frac{m_0}{M + m_0}, \quad \frac{\partial\xi}{\partial x_2} = \frac{M}{M + m_0}; \quad \frac{\partial x}{\partial x_1} = -1, \quad \frac{\partial x}{\partial x_2} = 1. \qquad \text{(XVI, 3—3)}$$

Formăm apoi operatorii, considerînd că ψ depinde acum de noile variabile $\xi, \eta\ \zeta$ și x, y, z. Deoarece :

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_1} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial\psi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x_1}; \quad \frac{\partial\psi}{\partial x_2} = \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_2} + \frac{\partial\psi}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial x_2},$$

se poate scrie consecutiv :

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_1} = -\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{m_0}{M + m_0}\frac{\partial\psi}{\partial\xi};$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - 2\frac{m_0}{M + m_0}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial\xi} + \frac{m_0^2}{(M + m_0)^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2},$$

(XVI, 3—4)

$$\frac{\partial\psi}{\partial x_2} = \frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{M}{M + m_0}\frac{\partial\psi}{\partial\xi};$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + 2\frac{M}{M + m_0}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial\xi} + \frac{M^2}{(M + m_0)^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial\xi^2}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici rezultă :

$$\frac{1}{m_0}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{1}{M}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}=\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{m_0}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{1}{M+m_0}\frac{\partial^2\psi}{\partial \xi^2}.$$

Ecuaţii corespunzătoare se obţin şi în raport cu celelalte coordonate $y_1, y_2 \ldots$ Introducînd aceste rezultate în ecuaţia lui Schrödinger şi ţinînd seamă de (VIII, 1—12) se obţine :

$$\frac{1}{\mu}\Delta_x\psi+\frac{1}{M+m_0}\Delta_\xi\psi+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-E_p)\psi=0, \qquad \text{(XVI, 3—5)}$$

μ fiind masa redusă a sistemului.

Energia potenţială E_p este suma a doi termeni :

$$E_p=-\frac{Ze^2}{r}+E_p(\xi,\eta,\zeta). \qquad \text{(XVI, 3—6)}$$

Prima este energia electronului în raport cu nucleul, de care este separat prin distanţa r iar $E_p\ (\xi, \eta, \zeta)$ este energia potenţială a nucleului datorită eventualelor forţe exterioare. Scriind, pentru separarea variabilelor, condiţia :

$$\psi=\psi_1(x,y,z)\psi_2(\xi,\eta,\zeta),$$

introducînd-o în (XVI, 3—5) şi împărţind cu $\psi_1\,\psi_2$, rezultă :

$$\frac{1}{\mu}\frac{\Delta\psi_1}{\psi_1}+\frac{1}{M+m_0}\frac{\Delta\psi_2}{\psi_2}+\frac{8\pi^2}{h^2}\left[E_1+\frac{Ze^2}{r}+E_2-E_p(\xi\cdot\eta,\zeta)\right]=0.$$

Ecuaţia rezultată se poate împărţi în următoarele două ecuaţii :

$$\Delta\psi_1+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E_1+\frac{Ze^2}{r}\right)\psi_1=0, \qquad \text{(XVI, 3—7)}$$

$$\Delta\psi_2+\frac{8\pi^2(M+m_0)}{h^2}[E_2-E_p(\xi,\eta,\zeta)]\psi_2=0. \qquad \text{(XVI, 3—8)}$$

Ecuaţia a doua redă mişcarea unui punct material în care este concentrată întreaga masă a sistemului : Centrul lui de greutate se mişcă în aşa fel ca şi cînd în el ar fi concentrată întreaga masă şi asupra lui ar acţiona rezultanta forţelor exterioare. Este teorema centrului de greutate din mecanica clasică, valabilă şi în mecanica cuantică.

CLUJ STATE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu mult mai importantă pentru tema noastră este ecuația (XVI, 3—7) care redă mișcarea relativă a electronului față de nucleu. Ea este identică cu (XVI, 1—1) dar în care masa particulei este înlocuită cu masa redusă a sistemului. Cu această completare, ecuațiile din § VIII, 1 își păstrează valabilitatea. Între altele, introducînd valoarea masei reduse în expresia constantei lui Rydberg, se obține pentru hidrogen ($Z = 1$):

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{ch^3} = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{ch^3} \cdot \frac{1}{1 + \frac{m_0}{M}} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_0}{M}}, \qquad \text{(XVI, 3—9)}$$

rezultat identic cu (VIII, 1—14), obținut după teoria cuantică clasică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVII

METODE DE APROXIMAȚIE ÎN MECANICA CUANTICĂ

Sînt puține cazurile în care problemele ridicate de abordarea cuanto-mecanică a fenomenelor pot fi rezolvate exact. Marea majoritate a problemelor privind tratarea cuanto-mecanică a sistemelor atomice și moleculare sînt cu mult mai complicate decît cele întîlnite la studiul atomilor hidrogenoizi. Pentru rezolvarea lor au fost elaborate mai multe metode de aproximație: metoda perturbațiilor, metoda variației, metoda cîmpului self-consistent. Prezentarea acestor metode formează cuprinsul capitolului de față.

1. METODA PERTURBAȚIILOR

Metoda perturbațiilor se aplică atunci cînd ecuația lui Schrödinger nu poate fi exact rezolvată dar operatorul lui Hamilton H poate fi descompus în două părți:

$$H = H_0 + \lambda H^{(1)}, \qquad \text{(XVII, 1—1)}$$

unde H_0 este un hamiltonian pentru care ecuația lui Schrödinger poate fi rezolvată exact. Valorile sale proprii $E_1^0, E_2^0, \ldots E_n^0, \ldots$ și funcțiile proprii corespunzătoare $\psi_1^0, \psi_2^0, \ldots \psi_n^0, \ldots$ satisfac deci ecuația:

$$H_0\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0. \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

Termenul al doilea $\lambda H^{(1)}$, în care λ este un parametru real constituie „perturbația" sau termenul de perturbație; valoarea sa este mică în comparație cu H_0. Ca și H_0, $H^{(1)}$ este un operator hermitic, independent de timp. Expresia (XVII, 1—2) reprezintă *ecuația neperturbată*. Problema constă în rezolvarea ecuației:

$$(H_0 + \lambda H^{(1)})\psi_n = E_n\psi_n, \qquad \text{(XVII, 1—3)}$$

adică în determinarea valorilor proprii $E_1, E_2, \ldots E_n \ldots$ și funcțiilor proprii $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_n \ldots$ ale *sistemului perturbat*.

Cînd $\lambda \to 0$, ecuaţia (VII, 1—3) se reduce la (XVII, 1—2) şi totodată :

$$E_n^0 = \lim_{\lambda \to 0} E_n \, ; \quad \psi_n^0 = \lim_{\lambda \to 0} \psi_n . \qquad \text{(XVII, 1—4)}$$

Această cerinţă este nemijlocit îndeplinită de sisteme ale căror valori proprii E_n^0 nu sînt degenerate. Degenerarea acestora aduce complicaţii în dezvoltarea teoriei. De aceea vom examina mai întîi cazul sistemelor nedegenerate. În acest caz ψ_n şi E_n sînt funcţii de λ şi pot fi dezvoltate în serii de puteri :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \ldots , \qquad \text{(XVII, 1—5)}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots , \qquad \text{(XVII, 1—6)}$$

în care $\psi_n^{(1)}$, $\psi_n^{(2)} \ldots$ şi $E_n^{(1)}$, $E_n^{(2)} \ldots$ nu depind de λ. Înlocuind aceste serii în (XVII, 1—3) rezultă :

$$\mathrm{H}_0 \psi_n^0 + \lambda(\mathrm{H}^{(1)} \psi_n^0 + \mathrm{H}_0 \psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\mathrm{H}^{(1)} \psi_n^{(1)} + \mathrm{H}_0 \psi_n^{(2)}) + \ldots = E_n^0 \psi_n^0 + \qquad \text{(XVII, 1—7)}$$

$$+ \lambda(E_n^{(1)} \psi_n^0 + E_n^0 \psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)} \psi_n^0 + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^0 \psi_n^{(2)}) + \ldots$$

Pentru ca această ecuaţie să fie satisfăcută pentru oricare valoare a parametrului λ, coeficienţii diferitelor sale puteri din cei doi membri ai ecuaţiei, trebuie să fie egali. Procedînd la identificarea coeficienţilor aceloraşi puteri, se obţin ecuaţiile :

$$\mathrm{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 , \qquad \text{(XVII, 1—2)}$$

$$(\mathrm{H}_0 - E_n^0)\psi_n^{(1)} = (E_n^{(1)} - \mathrm{H}^{(1)})\psi_n^0 , \qquad \text{(XVII, 1—8)}$$

$$(\mathrm{H}_0 - E_n^0)\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)} \psi_n^0 + (E_n^{(1)} - \mathrm{H}^{(1)})\psi_n^{(1)} ,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$(\mathrm{H}_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(m)} = E_n^{(m)} \psi_n^0 + (E_n^{(m-1)} - \mathrm{H}^{(1)})\psi_n^{(m-1)} . \qquad \text{(XVII, 1—9)}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Prima din aceste ecuaţii poate fi prin ipoteză rezolvată exact : ea constituie aproximaţia de ordinul zero a problemei. Rezolvînd a doua ecuaţie se pot determina $\psi_n^{(1)}$ şi $E_n^{(1)}$. Este prima aproximaţie sau aproximaţia de ordinul întîi. Din soluţionarea ecuaţiei a treia rezultă $\psi_n^{(2)}$ şi $E_n^{(2)}$ — a doua aproximaţie — şi aşa mai departe. Prin aproximaţii succesive se poate ajunge astfel la soluţiile ecuaţiei (XVII, 1—3), de exactitatea dorită. În cele ce urmează ne vom opri la prima aproximaţie [1]).

---

[1]) Pentru aproximaţie de ordinul al doilea : H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 95 ; D. R. Bates, op. cit., p. 177, 184.
Pentru orice ordin : A. Messiah, „Mecanică cuantică", II, traducere din l. engleză, Bucureşti, 1974, p. 756.

În acest scop să presupunem că $\psi_n^{(1)}$ din ecuația a doua, poate fi dezvoltată în raport cu funcțiile proprii neperturbate ψ_1^0, ψ_2^0 ... ψ_n^0 ..., adică :

$$\psi_n^{(1)} = a_1\psi_1^0 + a_2\psi_2^0 + \ldots + a_n\psi_n^0 + \ldots \qquad \text{(XVII, 1—10)}$$

Coeficienții a_i urmează să fie determinați. Funcția $H^{(1)}\,\psi_n^0$ poate fi dezvoltată, de asemenea, în serie :

$$H^{(1)}\psi_n^0 = H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 + H_{2n}\psi_2^0 + \ldots + H_{mn}^{(1)}\psi_m^0 + \ldots, \qquad \text{(XVII, 1—11)}$$

unde :

$$H_{mn} = \int \overset{*}{\psi}_m^0 H^{(1)}\psi_n^0 \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XVII, 1—12)}$$

Introducînd aceste serii în (XVII, 1—8), rezultă :

$$(H_0 - E_n^0)(a_1\psi_1^0 + a_2\psi_2^0 + \ldots) = E_n^{(1)}\psi_n^0 - H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 - H_{2n}^{(1)}\psi_2^0 - \ldots \qquad \text{(XVII, 1—13)}$$

Ținînd seamă de (VII, 1—2) această ecuație devine :

$$(E_1^0 - E_n^0)a_1\psi_1^0 + (E_2^0 - E_n^0)a_2\psi_2^0 + \ldots = E_n^{(1)}\psi_n^0 - H_{1n}^{(1)}\psi_1^0 - H_{2n}^{(1)}\psi_2^0 - \ldots$$

(XVII, 1—14)

Coeficienții aceloraşi funcții proprii ψ_n^0 trebuie să fie egali de ambele părți ale ecuației. Coeficientul din stînga al funcției ψ_n^0 fiind egal cu zero, urmează ca și în partea dreaptă :

$$E_n^{(1)} - H_{nn}^{(1)} = 0 \qquad \text{(XVII, 1—14')}$$

sau :

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \int \overset{*}{\psi}_n^0 H^{(1)}\psi_n^0 \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XVII, 1—15)}$$

Membrul al doilea al acestei ecuații este chiar media operatorului $H^{(1)}$, exprimată cuanto-mecanic. Pentru ψ_m^0 se obține :

$$(E_m^0 - E_n^0)a_m = -H_{mn}^{(1)}\,; \quad a_m = \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0}. \qquad \text{(XVII, 1—16)}$$

Această relație dă valorile tuturor coeficienților a cu excepția coeficientului a_n. El se poate determina punînd condiția ca funcțiile ψ_n să fie normalizate. Ținînd seamă de (XVII, 1—10), ecuația (XVII, 1—5) devine :

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda\Sigma' a_m\psi_m^0 + \lambda a_n\psi_n^0 + \lambda^2(\ldots),$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde Σ' cuprinde toate valorile lui m în afară de n. Dacă funcţiile ψ_n sînt ortogonale, normalizate, înmulţind cu $\overset{*}{\psi}_n$ şi integrînd pentru întregul spaţiu rezultă :

$$\int \overset{*}{\psi}_n \psi_n \mathrm{d}\tau = 1 + 2\lambda a_n + \lambda^2(\ldots) = 1. \qquad \text{(XVII, 1—17)}$$

În consecinţă, $a_n = 0$ (deoarece $\lambda \neq 0$). Rezultă astfel în prima aproximaţie :

$$E_n = E_n^0 + \lambda H_{nn}^{(1)}, \qquad \text{(XVII, 1—18)}$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \Sigma' \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0. \qquad \text{(XVII, 1—19)}$$

Cunoscînd deci funcţiile proprii şi nivelele de energie ale stării neperturbate se pot calcula, în prima aproximaţie, nivelele de energie şi funcţiile proprii pentru starea perturbată.

Să considerăm acum cazul cînd valorile proprii E^0 din ecuaţia neperturbată sînt degenerate. Să presupunem deci că atunci cînd $\lambda \to 0$ soluţia ecuaţiei perturbate :

$$(\mathrm{H}_0 + \lambda \mathrm{H}^{(1)})\psi = E\psi \qquad \text{(XVII, 1—20)}$$

se apropie de o funcţie proprie a ecuaţiei neperturbate :

$$\mathrm{H}_0 \psi^0 = E^0 \psi^0, \qquad \text{(XVII, 1—21)}$$

care corespunde unei valori proprii de degenerescenţă m. Fie $\psi_1^0, \psi_2^0 \ldots \psi_m^0$ funcţiile proprii, presupuse liniar independente, care corespund la aceeaşi valoare proprie ; adică $E_1^0 = E_2^0 = \ldots = E_m^0$. Vom presupune că ψ_1^0, $\psi_2^0, \ldots \psi_m^0$ sînt ortogonalizate. Cînd $\lambda \to 0$, funcţia proprie ψ trebuie să se apropie de una din soluţiile ecuaţiei (XVII, 1—21) a cărei valoare proprie este E_1^0. Cum o combinaţie liniară de forma :

$$\varphi = c_1\psi_1^0 + c_2\psi_2^0 + \ldots + c_m\psi_m^0,$$

în care $c_1, c_2 \ldots c_m$ sînt constante, este de asemenea o soluţie a ecuaţiei neperturbate, o vom alege, pentru caracterul său cuprinzător, ca funcţie proprie a ecuaţiei (XVII, 1—21). Ea este totodată aproximaţia de „ordinul zero" a funcţiei ψ. Dezvoltînd după puterile parametrului λ, ecuaţiile (XVII, 1—5) şi (XVII, 1—6) iau forma :

$$\psi = \sum_{j=1}^{m} c_j \psi_j^0 + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \ldots, \qquad \text{(XVII, 1—22)}$$

$$E = E_1^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots \qquad \text{(XVII, 1—23)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducînd seriile în (XVII, 1—20), egalînd coeficienții acelorași puteri ale parametrului λ și oprindu-ne la aproximația de ordinul întîi, rezultă:

$$H_0 \sum_{j=1}^{m} c_j \psi_j^0 = E_1^0 \sum_{j=1}^{m} c_j \psi_j^0, \qquad \text{(XVII, 1—24)}$$

$$(H_0 - E_1^0)\, \psi^{(1)} = \sum_{j=1}^{m} c_j\, (E^{(1)} - H^{(1)})\, \psi_j^0. \qquad \text{(XVII, 1—25)}$$

Ecuația (XVII, 1—24) este totdeauna satisfăcută deoarece $E_1^0 = E_2^0 = \ldots = E_m^0$. Ca și în cazul precedent să punem:

$$\psi^{(1)} = a_1\psi_1^0 + a_2\psi_2^0 + \ldots = \sum_j a_j\, \psi_j^0;\ H^{(1)}\, \psi_j^0 = H_{1j}^{(1)}\, \psi_1^0 + \qquad \text{(XVII, 1—26)}$$

$$+ H_{2j}^{(1)}\, \psi_2^0 + \ldots = \sum_k H_{kj}^{(1)}\, \psi_k^0,$$

unde:

$$H_{kj}^{(1)} = \int \overset{*}{\psi}_k^0 H^{(1)}\, \psi_j^0\, \mathrm{d}\tau,$$

iar a sînt constante care rămîn de determinat. Ținînd seamă de (XVII, 1—26), se poate scrie:

$$\sum_{j=1}^{m} c_j H^{(1)}\, \psi_j^0 = \sum_{j=1}^{m} \sum_k c_j\, H_{kj}^{(1)}\, \psi_k^0 = \sum_{k=1}^{m} \sum_j c_k\, H_{jk}^{(1)}\, \psi_j^0. \qquad \text{(XVII, 1—27)}$$

Ecuația (XVII, 1—25) ia astfel forma:

$$\sum (E_j^0 - E_1^0)\, a_j\, \psi_j^0 = \sum_{j=1}^{m} E^{(1)}\, c_j\, \psi_j^0 - \sum_j \left(\sum_{k=1}^{m} c_k H_{jk}^{(1)} \right) \psi_j^0. \qquad \text{(XVII, 1—28)}$$

Cînd $j \geqslant m$, egalînd coeficienții funcției ψ_j^0 din ambii membri rezultă:

$$(E_j^0 - E_1^0)\, a_j = E^{(1)}\, c_j - \sum_{k=1}^{m} H_{jk}^{(1)}\, c_k. \qquad \text{(XVII, 1—29)}$$

Dacă $j \leqslant m$, $E_j^0 = E_1^0$ și deci:

$$\sum_{k=1}^{m} H_{jk}^{(1)}\, c_k - E^{(1)}\, c_j = 0. \qquad \text{(XVII, 1—30)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă astfel m ecuații simultane în c_j:

$$\left.\begin{aligned}
&(H_{11}^{(1)} - E^{(1)})\, c_1 + H_{12}^{(1)}\, c_2 + \ldots + H_{1m}^{(1)}\, c_m = 0\\
&H_{21}^{(1)}\, c_1 + (H_{22}^{(1)} - E^{(1)})\, c_2 + \ldots + H_{2m}^{(1)}\, c_m = 0\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&H_{m1}^{(1)}\, c_1 + H_{m2}^{(1)}\, c_2 + \ldots\ldots\ldots + (H_{mm} - E^{(1)})\, c_m = 0
\end{aligned}\right\}. \quad \text{(XVII, 1—31)}$$

Sistemul admite o soluție (pentru care $c \neq 0$) numai dacă determinantul format din coeficienții constantelor c este nul, adică:

$$\begin{vmatrix}
H_{11}^{(1)} - E^{(1)} & H_{12}^{(1)} \ldots\ldots\ldots & H_{1m}^{(1)}\\
H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E^{(1)} \ldots & H_{2m}^{(1)}\\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & \\
H_{m1}^{(1)} & H_{m2}^{(1)} \ldots\ldots\ldots & H_{mm} - E^{(1)}
\end{vmatrix} = 0. \quad \text{(XVII, 1—32)}$$

Rezultatul este *ecuația seculară*. Cum coeficienții sînt cunoscuți din integrala:

$$H_{jk}^{(1)} = \int \overset{*}{\psi}{}_j^0\, \mathrm{H}^{(1)}\, \psi_k^0\, \mathrm{d}\tau,$$

determinantul conduce la o ecuație de gradul m în $E^{(1)}$ care are m rădăcini: $E_1^{(1)}, E_2^{(1)} \ldots E_m^{(1)}$. Dacă toate sînt distincte, există m stări perturbate ale căror energii se apropie de E_1^0 cînd $\lambda \to 0$.

Pentru a determina funcția proprie care corespunde unei rădăcini E_j, se introduce această valoare în locul lui $E^{(1)}$ din ecuațiile (XVII, 1—31) și se rezolvă în raport cu $\frac{c_2}{c_1}, \frac{c_3}{c_1} \ldots$ Valorile acestor rapoarte la care se adaugă condiții de normalizare:

$$\overset{*}{c}_1 c_1 + \overset{*}{c}_2 c_2 + \ldots + \overset{*}{c}_m c_m = 1, \quad \text{(XVII, 1—33)}$$

permit determinarea constantelor $c_1, c_2 \ldots c_m$ și deci funcțiile de ordinul zero φ_i.

Pentru a determina funcțiile proprii de ordinul întîi se egalează coeficienții funcțiilor ψ_j^0 din (XVII, 1—28) care mai rămîn după ce facem $j > m$. Rezultă astfel:

$$(E_j^0 - E_1^0)\, a_j = -\sum_{k=1}^{m} c_k H_{jk}^{(1)}; \quad a_j = \frac{\sum_{k=1}^{m} c_k\, H_{jk}^{(1)}}{E_1^0 - E_j^0}. \quad \text{(XVII, 1—34)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru normalizarea funcțiilor ψ trebuie să admitem că $a_j = 0$ cînd $j \leqslant m$. Dacă ψ_i este funcția proprie a cărei aproximație de ordinul zero este φ_i, se obține pentru funcțiile proprii și valorile proprii perturbate:

$$\psi_i = \varphi_i + \lambda \sum \frac{\sum_{k=1}^{m} c_k H_{jk}^{(1)}}{E_1^0 - E_j^0}, \qquad E_i = E_i^0 + \lambda E_i^{(1)}. \qquad \text{(XVII, 1—35)}$$

E_i este rădăcina ecuației seculare la care corespunde funcția proprie φ_i.

În încheierea prezentării metodei perturbațiilor să considerăm pe scurt și *perturbațiile dependente de timp*. Ele își găsesc aplicații la studiul emisiei și absorbției radiațiilor.

Vom pleca în acest scop de la ecuația lui Schrödinger dependentă de timp (XIV, 1—18) care poate fi scrisă sub forma:

$$H\Psi = i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}. \qquad \text{(XVII, 1—36)}$$

În urma perturbației, operatorul H poate fi descompus în două părți:

$$H = H_0 + H', \qquad \text{(XVII, 1—37)}$$

H_0 fiind independent de timp iar H' o perturbație care depinde de timp. Funcția proprie neperturbată, dată de (XIV, 1—10), satisface ecuația:

$$H_0\Psi^0 = i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial \Psi^0}{\partial t}. \qquad \text{(XVII, 1—38)}$$

Pentru a determina soluțiile ecuației (XVII, 1—36), se dezvoltă funcția Ψ cu ajutorul funcțiilor proprii neperturbate Ψ_n^0.

$$\Psi = \Sigma c_n(t)\,\Psi_n^0 \qquad \text{(XVII, 1—39)}$$

și se introduce expresia obținută în (XVII, 1—36), cînd rezultă:

$$\sum_n c_n H_0 \Psi_n^0 + \sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i\frac{h}{2\pi}\sum_n \frac{dc_n}{dt}\Psi_n^0 + i\frac{h}{2\pi}\sum_n c_n \frac{\partial \Psi_n^0}{\partial t}.$$

Ținînd seamă de (XVII, 1—38), această ecuație devine:

$$\sum_n c_n H' \Psi_n^0 = i\frac{h}{2\pi}\sum_n \frac{dc_n}{dt}\Psi_n^0. \qquad \text{(XVII, 1—40)}$$

BCU MS / CONTROL UNIVERSITY LIBRARY

Înmulțind acum cu $\overset{*}{\Psi}{}^0_m$ în ambii membri și integrînd, rezultă:

$$\sum_n c_n \int \overset{*}{\Psi}{}^0_m H' \Psi^0_n \, d\tau = i \frac{h}{2\pi} \sum_n \frac{dc_n}{dt} \int \Psi^0_m \Psi^0_n \, d\tau = i \frac{h}{2\pi} \frac{dc_m}{dt} \qquad \text{(XVII, 1—41)}$$

sau:

$$\frac{dc_m}{dt} = - \frac{2\pi i}{h} \sum_n c_n \int \overset{*}{\Psi}{}^0_m H' \Psi^0_n \, d\tau. \qquad \text{(XVII, 1—42)}$$

Se obține astfel, un sistem de ecuații diferențiale simultane a căror rezolvare conduce la expresiile coeficienților c și prin aceasta la funcția Ψ.

2. METODA VARIAȚIEI

Sînt cazuri cînd metoda perturbațiilor nu poate fi aplicată fiindcă nu există un operator H_0, cu soluții exacte cunoscute, pentru care diferența $H - H_0 = \lambda H^{(1)}$ să poată fi privită ca o perturbație. În aceste împrejurări o soluție aproximativă poate fi adesea obținută prin metoda variației (sau variațională), denumită de asemenea metoda lui Rayleigh-Ritz. Este o metodă generală din care poate fi [1]) derivată, prin particularizare, metoda perturbațiilor.

Pentru aplicarea metodei variaționale se alege o funcție ψ, numită funcție *de încercare* sau *de variație* și se consideră integrala:

$$I = \int \overset{*}{\psi} (H - E) \psi \, d\tau. \qquad \text{(XVII, 2—1)}$$

Dacă ψ și E ar fi funcția proprie corectă și energia exactă a sistemului, atunci ar fi valabilă ecuația (XIV, 3—6) și prin urmare:

$$(H - E)\psi = 0,$$

iar integrala ar lua valoarea zero. În realitate ψ diferă de funcția proprie și E de energia sistemului. Funcția ψ se alege însă așa ca să conțină mai mulți parametri — $c_1, c_2, \ldots c_n$ — și rezultatul integrării va fi o funcție de acești parametri. Se pune apoi condiția ca integrala să ia o valoare minimă în raport cu parametrii, condiție exprimată prin relațiile:

$$\frac{\partial I}{\partial c_1} = \frac{\partial I}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial I}{\partial c_n} = 0. \qquad \text{(XVII, 2—2)}$$

Să arătăm, înainte de a continua calculele, că sub aceste condiții se obține o valoare proprie apropiată de energia cea mai coborîtă E_0 a sistemului și funcția proprie aproximativă corespunzătoare.

---

[1]) A se vedea: J. C. SLATER, „Quantum Theory of Atomic Structure", I, New York, Toronto-London, 1960, p. 123.

Să presupunem, în acest scop, că ψ este o funcție normalizată, iar valoarea proprie cea mai mică a operatorului H este E_0. Să arătăm că atunci:

$$\int \overset{*}{\psi} H \psi \, d\tau \geqslant E_0. \qquad \text{(XVII, 2—3)}$$

Considerăm integrala:

$$\int \overset{*}{\psi} (H - E_0) \psi \, d\tau = \int \overset{*}{\psi} H \psi \, d\tau - E_0 \int \overset{*}{\psi} \psi \, d\tau = \int \overset{*}{\psi} H \psi \, d\tau - E_0. \quad \text{(XVII, 2—4)}$$

Dezvoltînd funcția ψ într-o serie de funcții proprii $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$, ale operatorului H, se obține:

$$\int \overset{*}{\psi} (H - E_0) \psi \, d\tau = \int \left(\sum_i \overset{*}{a_i} \overset{*}{\varphi_i} \right) \left[(H - E_0) \left(\sum_i a_i \varphi_i \right) \right] d\tau.$$

Cum φ_i sînt funcții proprii ale operatorului, $H\psi_i = E_i \psi_i$ și ecuația (XVII, 2—4) devine:

$$\int \overset{*}{\psi} (H - E_0) \psi \, d\tau = \int \left(\sum_i \overset{*}{a_i} \overset{*}{\varphi_i} \right) \left[\sum_i (E_i - E_0) a_i \varphi_i \right] d\tau = \qquad \text{(XVII, 2—5)}$$

$$= \sum_i \overset{*}{a_i} a_i (E_i - E_0).$$

Deoarece $\overset{*}{a_i} a_i$ este un număr pozitiv și prin ipoteză $E_i \geqslant E_0$, rezultă succesiv:

$$\int \overset{*}{\psi} (H - E_0) \psi \, d\tau \geqslant 0, \quad \int \overset{*}{\psi} H \psi \, d\tau \geqslant E_0. \qquad \text{(XVII, 2—6)}$$

Semnul egalității convine pentru ψ_0, funcția proprie corespunzătoare valorii proprii E_0. Așadar, în urma condițiilor (XVII, 2—2) valoarea minimă a integralei (XVII, 2—1) va conduce la cea mai coborîtă energie E_0 a sistemului.

Pentru continuarea calculelor să exprimăm funcția de încercare ψ printr-o sumă de funcții liniar independente u:

$$\psi = c_1 u_1 + c_2 u_2 + c_3 u_3 + \ldots + c_n u_n, \qquad \text{(XVII, 2—7)}$$

în care $c_1, c_2, \ldots c_n$ sînt parametrii în raport cu care s-au format derivatele din (XVII, 2—2). Înlocuind în (XVII, 2—1) se obține:

$$I = \int \left(\sum_i \overset{*}{c_i} \overset{*}{u_i} \right) (H - E) \left(\sum_i c_i u_i \right) d\tau. \qquad \text{(XVII, 2—8)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece $\frac{\partial I}{\partial c_k} = 0$, rezultă:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j \left(\int u_k^* \, \mathrm{H} \, u_j \, \mathrm{d}\tau - E \int u_k^* \, u_j \, \mathrm{d}\tau \right) = 0. \qquad \text{(XVII, 2—9)}$$

Punînd:

$$\int u_k^* \, \mathrm{H} \, u_j \, \mathrm{d}\tau = H_{kj}; \quad \int u_k^* \, u_j \, \mathrm{d}\tau = \Delta_{kj},$$

ecuaţia precedentă poate fi scrisă sub forma:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j \, (H_{kj} - \Delta_{kj} E) = 0, \qquad \text{(XVII, 2—10)}$$

unde $k = 1, 2, \ldots n$.

Expresia (XVII, 2—10) reprezintă un sistem de n ecuaţii simultane, omogene şi liniare în raport cu parametrii $c_1, c_2 \ldots c_n$:

$$\left.\begin{aligned}
&(H_{11} - \Delta_{11}E)c_1 + (H_{12} - \Delta_{12}E)c_2 + \ldots + (H_{1n} - \Delta_{1n}E)c_n = 0 \\
&(H_{21} - \Delta_{21}E)c_1 + (H_{22} - \Delta_{22}E)c_2 + \ldots + (H_{2n} - \Delta_{2n}E)c_n = 0 \\
&\qquad\qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&(H_{n1} - \Delta_{n1}E)c_1 + (H_{n2} - \Delta_{n2}E)c_2 + \ldots + (H_{nn} - \Delta_{nn}E)c_n = 0
\end{aligned}\right\} \text{(XVII, 2—11)}$$

Dacă funcţiile $u_2 \ldots u_n$ sînt normalizate $\Delta_{kj} = 1$ şi termenii $\Delta_{kj}E$ din (XVII, 2—11) se simplifică corespunzător. Sistemul admite soluţii diferite de zero dacă determinantul coeficienţilor c_i este nul:

$$\begin{vmatrix}
H_{11} - \Delta_{11}E & H_{12} - \Delta_{12}E & \ldots H_{1n} - \Delta_{1n}E \\
H_{21} - \Delta_{21}E & H_{22} - \Delta_{22}E & \ldots H_{2n} - \Delta_{2n}E \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
H_{n1} - \Delta_{n1}E & H_{n2} - \Delta_{n2}E & \ldots H_{nn} - \Delta_{nn}E
\end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XVII, 2—12)}$$

Ecuaţia seculară a problemei este de gradul n în E. Cum H_{kj} şi Δ_{kj} au valori numerice determinate, ecuaţia poate fi rezolvată, dînd n rădăcini: $E_1, E_2, \ldots E_n$. Cea mai mică dintre ele reprezintă valoarea aproximativă a energiei reale E_0 a sistemului.

Cunoscînd rădăcinile ecuaţiei seculare, se pot determina parametrii c_i din ecuaţiile (XVII, 2—11). Se obţin $n-1$ rapoarte $\frac{c_2}{c_1}, \frac{c_3}{c_1}, \ldots \frac{c_n}{c_1}$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care împreună cu condiția de normalizare permit determinarea parametrilor c_i și forma funcției proprii care dă cea mai bună valoare a energiei.

Metoda poate fi modificată și extinsă la stări excitate [1]). În cele ce urmează ne vom mai opri însă numai la cazul particular a două funcții reale u_1 și u_2 din funcția de variație:

$$\psi = c_1 u_1 + c_2 u_2, \qquad \text{(XVII, 2—13)}$$

care se întîlnește frecvent în chimia cuantică. În acest caz, sistemul (XVII, 2—11) se simplifică, luînd forma:

$$\left.\begin{aligned}(H_{11} - \Delta_{11}E)c_1 + (H_{12} - \Delta_{12}E)\,c_2 = 0\\ (H_{12} - \Delta_{12}E)c_1 + (H_{22} - \Delta_{22}E)c_2 = 0\end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XVII, 2—14)}$$

deoarece $H_{21} = H_{12}$ și $\Delta_{21} = \Delta_{12}$. Ecuația seculară

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta_{11}E & H_{12} - \Delta_{12}E \\ H_{12} - \Delta_{12}E & H_{22} - \Delta_{22}E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(XVII, 2—15)}$$

duce la rezultatul:

$$(H_{11} - \Delta_{11}E)(H_{22} - \Delta_{22}E) - (H_{12} - \Delta_{12}E)^2 = 0. \qquad \text{(XVII, 2—16)}$$

Punînd $E_{11} = \dfrac{H_{11}}{\Delta_{11}}$ și $E_{22} = \dfrac{H_{22}}{\Delta_{22}}$, mărimile E_{11} și E_{22} fiind energiile aproximative corespunzătoare funcțiilor u_1 și u_2, ecuația (XVII, 2—16) devine:

$$\Delta_{11}\Delta_{22}(E_{11} - E)(E_{22} - E) - \Delta_{12}^2\left(\frac{H_{12}}{\Delta_{12}} - E\right)^2 = 0.$$

Să presupunem că $E_{11} < E_{22}$. Cum $\Delta_{11}\Delta_{22} > \Delta_{12}^2$, rezultă că pentru $E < E_{11}$ și $E > E_{22}$ determinantul este pozitiv. El devine negativ cînd $E_{11} = E$ sau $E_{22} = E$. Din cele două rădăcini ale ecuației seculare, una este deci mai mică decît E_{11} și cealaltă mai mare decît E_{22}. Combinația liniară a celor două funcții u_1, u_2 face ca cele două energii aproximative inițiale să se îndepărteze una de cealaltă.

3. METODA CÎMPULUI SELF-CONSISTENT

Metoda cîmpului self-consistent, elaborată de Hartree [2]), este o dezvoltare și completare a modelului cîmpului central, inițiat de Bohr [3]) și perfecționat prin descoperirea spinului electronic [4]) și enunțarea principiului lui Pauli [5]).

---

[1]) D.R. Bates, op. cit., p. 212.
[2]) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89, 111 (1928).
[3]) N. Bohr, *Z. Physik*, **9**, 1(1922).
[4]) G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Naturwiss.*, **13**, 953 (1925); *Nature*, **117**, 264 (1926).
[5]) W. Pauli Jr., *Z. Physik*, **31**, 765 (1926).

În modelul cîmpului central, se presupune că fiecare electron dintr-un atom se mişcă într-un cîmp central produs de nucleu şi de ceilalţi electroni. Acţiunea instantanee a electronilor asupra unuia dintre ei este înlocuită printr-o distribuţie *medie* de sarcină a acestora. Pentru mediere se consideră produsul $\overset{*}{\psi}\psi$ ca funcţie corespunzătoare de undă. Distribuţia de sarcină, însumată peste electronii din atom, are simetrie aproape sferică şi în aproximaţia cîmpului central se face o mediere sferică aşa ca potenţialul rezultat din distribuţia de sarcină astfel mediată să aibă de asemenea simetrie sferică. Unele aplicaţii ale cîmpului central au fost schiţate în § VIII, 7, § X, 2, § XI, 1 şi § XVI, 2. Aproximaţia cîmpului central se dovedeşte suficientă pentru tratarea spectrelor elementelor, îndeosebi ale elementelor alcaline, şi a sistemului periodic de clasificare a elementelor.

În aproximaţia cîmpului self-consistent, fiecare electron se mişcă de asemenea într-un cîmp central cu simetrie sferică dar mişcarea sa trebuie tratată cuanto-mecanic, cu ajutorul ecuaţiei undelor. Primul pas în aplicarea metodei constă în alegerea unei funcţii corespunzătoare de undă. Cu ajutorul acesteia se calculează densitatea de sarcină, potenţialul, se rezolvă ecuaţia lui Schrödinger respectivă şi se determină funcţia finală de undă. Aceasta nu concordă în general cu funcţia iniţială, pusă la baza calculului. Se procedează apoi la un nou ciclu de calcule, utilizînd ca punct de plecare funcţia finală obţinută în primul ciclu. După un număr de cicluri se ajunge la funcţii de undă self-consistente care duc la o bună aproximare a energiei atomilor sau ionilor consideraţi.

Pentru schiţarea metodei cîmpului self-consistent a lui Hartree să considerăm un atom (sau ion) format dintr-un nucleu şi N electroni. Se presupune că fiecare electron se mişcă independent de ceilalţi electroni, supus numai la acţiunea medie a acestora. Dacă ψ este funcţia de undă a celor N electroni, densitatea de probabilitate este atunci $\overset{*}{\psi}\psi$ şi în consecinţă ψ trebuie să fie egală cu produsul funcţiilor de undă u ale diferiţilor electroni. Sistemul avînd simetrie sferică, vom putea scrie :

$$\psi(r_1\vartheta_1\varphi_1\ldots r_N\vartheta_N\varphi_N)=u_{n_1l_1m_1}(r_1\vartheta_1\varphi_1)\,u_{n_2l_2m_2}(r_2\vartheta_2\varphi_2)\ldots u_{n_Nl_Nm_N}(r_N\vartheta_N\varphi_N), \tag{XVII, 3—1}$$

$n_il_im_i$ fiind numerele cuantice care caracterizează starea unui electron i iar $r_i\vartheta_i\varphi_i$ coordonatele sferice corespunzătoare. Funcţia de undă ψ nu depinde de numărul cuantic de spin dar conform principiului lui Pauli nu vom atribui un set de valori $n\ l\ m$ la mai mult de doi electroni din care unul are numărul cuantic de spin egal cu $+1/2$, celălalt cu $-1/2$.

Ca funcţii de undă u_{nlm} vom alege orbitalele atomice date de ecuaţia (XVI, 1—20) :

$$u_{nlm}(r\,\vartheta\,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)\,(l-|m|)\,!}{2\,(l-|m|)\,!}}\,e^{im\varphi}\,R_{nl}(r)P_l^{|m|}(\cos\vartheta), \tag{XVII, 3—2}$$

în care funcţia radială $R_{nl}(r)$ poate să difere de cea dată de (XVI, 1—19) dar cu păstrarea factorului de normalizare. Comparînd (XVI, 1—19) şi

(XVI, 1—20) cu (XVII, 3—2) rezultă că $R_{nl}(r)$ din această din urmă ecuație este supusă condiției de normalizare:

$$\int_0^\infty r^2[R(r)]^2\,dr = 1. \qquad \text{(XVII, 3—3)}$$

Funcția de undă din (XVII, 3—2) nu este o soluție exactă a ecuației lui Schrödinger pentru atomul considerat ci o funcție aproximativă care conține funcțiile radiale nedeterminate $R_{n_1l_1}(r) \ldots R_{n_Nl_N}(r)$ care pot varia. Pentru aplicarea metodei variaționale se procedează la efectuarea unei medii sferice a potențialului unui electron, în aproximația cîmpului self-consistent.

În acest scop să începem prin a determina valoarea medie a hamiltonianului funcției de undă (XVII, 3—2). Pentru un atom (sau ion) cu N electroni și de sarcină nucleară Z, operatorul lui Hamilton este dat de expresia:

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\left[\sum_i \Delta_i + \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} - \sum_i \sum_{j\neq i} \frac{e^2}{r_{ij}}\right],$$

care, în unități atomice Slater[1]) devine:

$$H = -\sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_i \sum_{j\neq i} \frac{2}{r_{ij}}. \qquad \text{(XVII, 3—4)}$$

Primul termen reprezintă suma energiilor cinetice ale electronilor, al doilea energia lor potențială în cîmpul nucleului, r_i fiind distanța electronului i de nucleu, iar ultimul este potențialul coulombian de repulsie dintre perechile de electroni i și j, în care $i \neq j$.

Punînd:

$$-\Delta_i - \frac{2Z}{r_i} = f_i\,; \quad \frac{2}{r_{ij}} = g_{ij}\,, \qquad \text{(XVII, 3—5)}$$

hamiltonianul ia forma:

$$H = \sum_i f_i + \sum_i \sum_{j\neq i} g_{ij}. \qquad \text{(XVII, 3—6)}$$

în care f_i apare ca operator monoelectronic iar g_{ij} ca operator bielectronic.

Să procedăm acum la aplicarea operatorului H asupra funcțiilor date de (XVII, 3—2) utilizînd unități atomice și să determinăm expresiile energiilor corespunzătoare. Vom începe cu operatorul monoelectronic pe care-l vom aplica asupra unei singure funcții $u_{n_il_im_i}(r_i\vartheta_i\varphi_i)$ dată de

[1]) Unitățile atomice sînt date în Apendice XI precum și raportul dintre unitățile atomice Hartree și Slater.

(XVII, 3—2). Din (XVII, 3—2) și (XVI, 1—5) rezultă, utilizînd unități atomice :

$$f_i u_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i) = \left(-\Delta_i - \frac{2Z}{r_i}\right) u_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i-|m_i|)!}{2(l_i+|m_i|)!}} e^{i m_i \varphi_i} \times P_{l_i}^{|m_i|}(\cos\vartheta_i) \left[-\frac{1}{r_2}\frac{d}{dr_i}\left(r_i^2 \frac{d}{dr_i}\right) - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{2Z}{r_i} - \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2}\right)\right] R_{n_i l_i}(r_i).$$

Înlocuind funcția radială R prin funcția radială P dată de relația :

$$R = \frac{P}{r},$$

expresia precedentă devine :

$$f_i\, u_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i+|m_i|)!}{2(l_i+|m_i|)!}} e^{i m_i \varphi_i} P_{l_i}^{|m_i|}(\cos\vartheta_i) \times$$

$$\times \frac{1}{r_i}\left[-\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i}\right] P_{n_i l_i}(r_i). \qquad \text{(XVII, 3—7)}$$

Să multiplicăm rezultatul cu $u^*_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i)$, să integrăm în raport cu coordonatele și să însemnăm integrala, pentru prescurtare, cu $I(n_i l_i)$:

$$\int u^*_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i)\, f_i\, u_{n_i l_i m_i}(r_i \vartheta_i \varphi_i)\, d\tau_i = I(n_i l_i). \qquad \text{(XVII, 3—8)}$$

Pentru efectuarea integralei, vom înlocui mai întîi elementul de volum $d\tau_i$ prin expresia sa în coordonate sferice — $r_i^2 \sin\vartheta_i\, dr_i\, d\vartheta_i\, d\varphi_i$ și apoi vom integra. Se obține :

$$I(n_i l_i) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i m_i \varphi_i} e^{-i m_i \varphi_i}\, d\varphi_i \cdot \frac{(2l_i+1)(l_i+|m_i|)!}{2(l_i+|m_i|)!} \times$$

$$\times \int_0^{\pi} [P_{l_i}^{|m_i|}(\cos\vartheta_i)]^2 \sin\vartheta_i d\vartheta_i \cdot \int_0^{\infty} P_{n_i l_i}(r_i)\left[-\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i}\right] P_{n_i l_i}(r_i) dr_i. \qquad \text{(XVII, 3—8')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea primelor două integrale, inclusiv factorii constanți, este egală cu unitatea. Într-adevăr [1]):

$$\int_0^{2\pi} e^{im_i\varphi_i} e^{-im_i\varphi_i}\,d\varphi_i = \int_0^{2\pi} d\varphi_i = 2\pi\,; \quad \int_0^{\pi} [P_{l_i}^{|m_i|}(\cos\vartheta_i)]^2 \sin\vartheta_i\, d\vartheta_i =$$

$$= \frac{2\,(l_i + |m_i|)!}{(2l_i+1)(l_i+|m_i|)!}\,. \qquad \text{(XVII, 3—9)}$$

În consecință, rezultă:

$$I(n_i\, l_i) = \int_0^{\infty} P_{n_i l_i}(r_i)\left[-\frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i}\right] P_{n_i l_i}(r_i)\,dr_i. \qquad \text{(XVII,3—10)}$$

Să se observe că această integrală nu depinde de m ci numai de numerele cuantice n, l. Ea reprezintă energia cinetică și energia potențială a unui singur electron, în cîmpul nucleului.

Să calculăm acum energia medie de interacție dintre doi electroni i, j. Ținînd seamă de semnificarea densității de sarcină $u^*_{nlm}(r\,\vartheta\,\varphi)u_{nlm}(r\vartheta\varphi)$, contribuția operatorului g_{ij} la hamiltonianul mediu este dată de expresia:

$$\int [u^*_{n_i l_i m_i}(r_i\,\vartheta_i\,j_i)\, u^*_{n_j l_j m_j}(r_j\,\vartheta_j\varphi_j)\, g_{ij}\, u_{n_i l_i m_i}(r_i\vartheta_i\varphi_i)\, u_{n_j l_j m_j}(r_j\,\vartheta_j\,\varphi_j)]_{\text{med.}}\, d\tau_i\, d\tau_j.$$

(XVII, 3—11)

Pentru efectuarea integralei să observăm că aceasta reprezintă interacția coulombiană dintre două distribuții de sarcină:

$$u^*_{n_i l_i m_i}(r_i)\, u_{n_i l_i m_i}(r_i) \quad \text{și} \quad u^*_{n_j l_j m_j}(r_j)\, u_{n_j l_j m_j}(r_j).$$

Atunci, potențialul electrostatic (unități atomice) în punctul ocupat de electronul i, datorat distribuției de sarcină corespunzătoare electronului j este dat de integrala:

$$\int u^*_{n_j l_j m_j}(r_j\,\vartheta_j\,\varphi_j)\; u_{n_j l_j m_j}(r_j\,\vartheta_j\,\varphi_j)\,\frac{2}{r_{ij}}\, d\tau_j. \qquad \text{(XVII, 3—12)}$$

Din electrostatică se știe că media sferică a acestui potențial este egală cu potențialul densității medii sferice de sarcină. Aceasta din urmă este egală cu sarcina totală dintr-o pătură sferică cuprinsă între r_j, $r_j + dr_j$. Sar-

[1]) Pentru evaluarea integralei a doua: A. Sommerfeld, op. cit., II, p. 70—72. J. C. Slater, op. cit., I, p. 170, 440.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

cina localizată în volumul elementar cuprins între : r_j, $r_j + \mathrm{d}r_j$, ϑ_j, $\vartheta_j + \mathrm{d}\vartheta_j$, φ_j, $\varphi_j + \mathrm{d}\varphi_j$ este egală cu produsul dintre elementul de volum $r_j^2 \sin\vartheta_j \, \mathrm{d}r_j \, \mathrm{d}\vartheta_j \, \mathrm{d}\varphi_j$ și funcțiile de undă $u^*_{n_j l_j m_j}(r_j\, \vartheta_j\, \varphi_j)\, u_{n_j l_j m_j}(r_j \vartheta_j \varphi_j)$ date de ecuația (XVII, 3—2). Înlocuind funcția radială R prin $\frac{P}{r}$, rezultă :

$$\frac{1}{2\pi} \frac{(2l_j+1)(l_j+|m_j|)!}{2\,(l_j+|m_j|)!} P^2_{n_j l_j}(r_j)\mathrm{d}r_j \int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{\mathrm{i}m_j\varphi_j}\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m_j\varphi_j}\mathrm{d}\varphi_j \int_0^{\pi} [P_{l_j}^{|m_j|}(\cos\vartheta_j)]^2 \sin\vartheta_j \mathrm{d}\vartheta_j$$

Ținînd seamă de rezultatele din (XVII, 3—9) se obține, pentru sarcina localizată în pătura sferică cuprinsă între r_j și $r_j + \mathrm{d}r_j$:

$$P^2_{n_j l_j}(r_j)\, \mathrm{d}r_j. \qquad \text{(XVII, 3—13)}$$

Funcția $P^2_{n_j l_j}(r_j)$ se prezintă ca densitate radială de sarcină, independentă de unghiurile ϑ_j, φ_j.

Potențialul păturii sferice de rază r_j într-un punct la distanța r_i de centru este egal cu potențialul unei sarcini egale dar concentrată în origine, cînd $r_i > r_j$ și egal cu potențialul de pe suprafața păturii sferice, cînd $r_i < r_j$:

$$\text{Potențialul la distanța } r_i \begin{cases} \dfrac{2}{r_i} P^2_{n_j l_j}(r_j) \ldots r_i > r_j \\ \dfrac{2}{r_j} P^2_{n_j l_j}(r_j) \ldots r_i < r_j \end{cases} \qquad \text{(XVII, 3—14)}$$

Energia potențială a electronului aflat la distanța r_i de origine, în prezența electronului a cărui funcție de undă este $P_{n_j l_j}(r_j)$ ia astfel valoarea :

$$\frac{2}{r_i}\int_0^{r_i} P^2_{n_j l_j}(r_j)\mathrm{d}r_j + \int_{r_i}^{\infty} P^2_{n_j l_j}(r_j)\, \frac{2}{r_j}\mathrm{d}r_j = \frac{2}{r_i}\left[\int_0^{r_i} P^2_{n_j l_j}(r_j)\,\mathrm{d}r_j + \right.$$

$$\left. + \int_{r_i}^{\infty} P^2_{n_j l_j}(r_j)\left(\frac{r_i}{r_j}\right)\mathrm{d}r_j\right] = \frac{2}{r_i}\, Y_0(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i), \qquad \text{(XVII, 3—15)}$$

unde :

$$Y_0(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i) = \int_0^{r_i} P^2_{n_j l_j}(r_j)\,\mathrm{d}r_j + \int_{r_i}^{\infty} P^2_{n_j l_j}(r_j)\left(\frac{r_i}{r_j}\right)\mathrm{d}r_j.$$

(XVII, 3—16)

Pentru a obține integrala din (XVII, 3—11) rămîne să multiplicăm această energie cu distribuția sferică medie $P^2_{n_i l_i}(r_i)$ a electronului i și

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

să integrăm în raport cu coordonatele acestuia. Însemnînd funcția rezultată prin $F^0\ (n_i\, l_i,\ n_j\, l_j)$, putem scrie :

$$F^0(n_i l_i, n_j l_j) = \int_0^\infty I^2_{n_i l_i}(r_i)\left(\frac{2}{r_i}\right) Y_0(n_j\, l_j,\ n_j\, l_j/r_j)\, dr_i =$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty I^2_{n_i l_i}(r_i) P^2_{n_j l_j}(r_j) \frac{2}{r}\, dr_i\, dr_j, \qquad \text{(XVII, 3—17)}$$

unde r reprezintă pe cea mai mare din cele două variabile r_i, r_j adică dacă $r_i > r_j$, atunci $r = r_i$ și cînd $r_i < r_j$, $r = r_j$.

În urma rezultatelor obținute, hamiltonianul mediu din (XVII, 3—6) devine :

$$\mathrm{H_{mediu}} = \sum I\ (n_i\, l_i) + \sum_i \sum_{j \neq i} F^0\ (n_i\, l_i,\ n_j l_j). \quad \text{(XVII, 3—18)}$$

Este expresia energiei totale, calculată prin mediere sferică, în aproximația cîmpului central.

Menționam mai sus că funcția definită pri (XVII, 3—1) nu este o soluție a ecuației lui Schrödinger și conține totodată funcția radială nedeterminată $R_{nl}(r)$ sau $P_{nl}\ (r)$ care pot varia. O cale pentru a determina soluțiile ecuației lui Schrödinger constă în aplicarea metodei variației la orbitalele monoelectronice așa ca hamiltonianul mediu (XVII, 3—18) să devie minim. Aceasta revine la aplicarea condiției de minim în raport cu fiecare din funcțiile radiale $P_{nl}\ (r)$. În raport cu funcția particulară $P_{n_i l_i}\ (r_i)$, termenii ecuației (XVII, 3—18) care depind de această funcție sînt :

$$(\mathrm{H}_i)_{\mathrm{mediu}} = I\ (n_i\, l_i) + \sum_{j \neq i} F^0\ (n_i\, l_i,\ n_j l_j). \qquad \text{(XVII, 3—19)}$$

Să variem această expresie, sub condiția ca integrala de normalizare $\int_0^\infty P^2_{n_i l_i}\ (r_i) dr_i$ să rămînă egală cu unitatea. Vom putea scrie succesiv :

$$\delta\,(\mathrm{H}_i)_{\mathrm{mediu}} = 0, \quad \delta \int_0^\infty P^2_{n_i l_i}\ (r_i)\ dr_i = 0.$$

Să aplicăm acum metoda multiplicatorilor lui Lagrange, în care scop să înmulțim a doua relație cu $-\varepsilon_{n_i l_i}$ și să o adunăm cu prima :

$$\delta(\mathrm{H}_i)_{\mathrm{mediu}} - \varepsilon_{n_i l_i}\, \delta \int_0^\infty P^2_{n_i l_i}(r_i)\, dr_i = 0. \qquad \text{(XVII, 3—20)}$$

Parametrul $\varepsilon_{n_i l_i}$ reprezintă valoarea proprie a problemei :

Să evaluăm variațiile celor două integrale. Mai întîi :

$$\delta(\mathrm{H}_i)_{\text{mediu}} = \delta\, I\,(n_i\, l_i) + \sum_{i \neq j} \delta F^0\,(n_i\, l_i,\, n_j\, l_j), \qquad \text{(XVII, 3—21)}$$

$$\delta\, I\,(n_i\, l_i) = \int_0^\infty \delta\, P_{n_i l_i} \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} \right] P_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i +$$

$$+ \int_0^\infty P_{n_i l_i} \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} \right] \delta P_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i =$$

$$= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i} \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2} \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} \right] P_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i \ldots \qquad \text{(XVII, 3—22)}$$

$$\delta F^0\,(n_i\, l_i,\, n_j\, l_j) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}\, P_{n_i l_i}(r_i)\, P_{n_j l_j}(r_j)\, \frac{2}{r}\, \mathrm{d}r_i\, \mathrm{d}r_j =$$

$$= 2 \int_0^\infty \delta\, P_{n_i l_i} P_{n_i l_i}(r_i)\, \frac{2}{r_i}\, Y_0\,(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i). \qquad \text{(XVII, 3—23)}$$

Totodată :

$$\delta \int_0^\infty P^2_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i = 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i} P_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i . \qquad \text{(XVII, 3—24)}$$

Introducînd în (XVII, 3—20) valorile din ultimele ecuații, obținem :

$$2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i} \left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{2}{r_i}\, Y_0\,(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i) - \right.$$

$$\left. - \varepsilon_{n_i l_i} \right] P_{n_i l_i}(r_i)\, \mathrm{d}r_i = 0. \qquad \text{(XVII, 3—25)}$$

Această integrală trebuie să se anuleze pentru orice valoare a variației $\delta P_{n_i l_i}$, condiție îndeplinită cînd restul integralei este nul. Deci :

$$\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2} - \frac{2Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{2}{r_i}\, Y_0\,(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i) \right] P_{n_i l_i}(r_i) =$$

$$= \varepsilon_{n_i l_i}\, P_{n_i l_i}(r_i). \qquad \text{(XVII, 3—26)}$$

Această expresie constituie ecuația fundamentală din metoda cîmpului self-consistent a lui Hartree. Ea reprezintă ecuația funcției radiale de undă pentru un electron care se mișcă într-un cîmp cu potențial sferic produs de sarcina nucleară Ze și de distribuția de sarcină a electronilor mediată sferic. Punînd :

$$Z - \Sigma Y_0\,(n_j\, l_j,\, n_j\, l_j/r_i) = Z_{p_i}\,, \qquad \text{(XVII, 3—27)}$$

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

ecuațiile lui Hartree iau forma :

$$\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r_i^2}+\frac{l_i(l_i+1)}{r_i^2}-\frac{Z_{p_i}}{r_i}\right]P_{n_i l_i}(r_i)=\varepsilon_{n_i l_i}P_{n_i l_i}(r_i). \qquad \text{(XVII, 3—28)}$$

Ca metodă pentru rezolvarea sistemului de ecuații simultane Hartree, pentru orbitalele ocupate, se aplică o metodă de iterație, sau de aproximații succesive. Se utilizează funcția P, dintr-un stadiu de aproximație, pentru a calcula funcțiile Y_0. Se introduc acestea în (XVII, 3—26), se rezolvă ecuațiile după metode uzuale și se obțin noi funcții. Cu ajutorul acestora se calculează noi funcții Y_0, pentru următorul stadiu de aproximație și așa mai departe [1]).

În încheiere să observăm că pentru potențialul unui electron, ecuația (XVII, 3—4) ne dă (în unități atomice) :

$$\frac{-Z}{r_i}+\frac{2}{r_{ij}}.$$

În aproximația :

$$\frac{-Z}{r_i}+\frac{2}{r_{ij}}\sim\frac{Z'}{r_i}+\frac{C}{r^2}, \qquad \text{(XVII, 3—29)}$$

electronilor dintr-un atom li se pot asocia stări cuantice hidrogenoide, cu sarcină nucleară Z' și număr cuantic efectiv n^*. Această aproximație a fost utilizată în § VIII, 7.

În capitolele următoare sînt prezentate cîteva aplicații ale metodelor de aproximație schițate mai înainte.

[1]) Pentru detalii privind tehnica de calcul : D.R. Hartree, „The Calculation of Atomic Structures", New York, London, 1957.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XVIII

APLICAȚII ALE METODEI PERTURBAȚIILOR STAȚIONARE

În acest capitol, metoda perturbațiilor va fi aplicată succesiv la sisteme mono- și bielectronice, aflate în stare staționară.

1. EFECTUL STARK LA SISTEME MONOELECTRONICE

În § VIII, 5 a fost menționat efectul Stark, care constă din despicarea radiațiilor (liniilor) spectrale, cînd asupra lor acționează un cîmp electric. Ca sisteme monoelectronice pot fi considerate elementele hidrogenoide. În cele ce urmează însă, vom considera, pentru exemplificare, cazul cel mai simplu : nivelul $n = 2$ al atomului de hidrogen [1]). Nivelul $n = 1$, nefiind degenerat, nu suferă despicare în cîmp electric. Nivelului cuantic considerat îi corespund 4 funcții de undă : ψ_{200}, ψ_{210}, ψ_{211} și ψ_{21-1}. Utilizînd datele din apendice pentru polinoamele lui Legendre asociate P_l^m (sau $\Theta_{l,m}$) și pentru funcțiile radiale R_{nl} se obțin următoarele expresii pentru aceste 4 funcții de undă care reprezintă funcțiile de undă neperturbate ψ_1^0, ψ_2^0, ψ_3^0 și ψ_4^0 ($Z = 1$) :

$$\psi_1^0 = \psi_{200} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_0^0 R_{20} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}},$$

$$\psi_2^0 = \psi_{210} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_1^0 R_{21} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cos\vartheta \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}},$$

$$\psi_3^0 = \psi_{211} = \frac{1}{\sqrt{2}} P_1^1 e^{i\varphi} R_{21} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sin\vartheta \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} (\cos\varphi + i \sin\varphi),$$

[1]) Fenomenul a fost observat și studiat prima dată la liniile din seria Balmer H_α, H_β, H_γ și H_δ : J. Stark, Sitzungsb. Berl. Akad., 1913 ; *Ann. Physique*, 43, 965 (1914).

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

$$\psi_4^0 = \psi_{21-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} P_1^{-1} e^{-i\varphi} R_{21} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sin\vartheta \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} (\cos\varphi - i \sin\varphi).$$

Toate patru corespund la aceeași valoare E_2^0 a energiei sistemului : nivelul prezintă o degenerescență de ordinul patru ($n^2 = 4$).

Aplicînd un cîmp electric F, paralel cu axa $O Z$, energia potențială a electronului crește, datorită cîmpului, cu eFz, z fiind proiecția distanței sale de nucleu pe axa $O Z$. Energia potențială totală a atomului ia astfel valoarea :

$$\frac{Ze^2}{r} + eFz \qquad (Z = 1). \qquad \text{(XVIII, 1 — 1)}$$

Față de cîmpul electric intern al cărui ordin de mărime este :

$$\frac{e}{a_0^2} = 1{,}7 \cdot 10^7 \text{ u.e.s.} = 5{,}1 \cdot 10^9 \text{ volți. cm}^{-1},$$

cîmpurile electrice curent aplicate, în jur de 10^4 volți, apar ca mici perturbații. La aceeași concluzie se ajunge comparînd energia potențială a sistemului :

$$\frac{e^2}{r} \sim \frac{23.10^{-20}}{10^{-8}} = 2{,}3 \cdot 10^{-11} \text{ ergi } (r \sim 10^{-8} \text{ cm}),$$

cu surplusul său de energie datorat unui cîmp de circa 10^4 volt.cm^{-1} :

$$eFz \sim \frac{10^{-18}}{300} = 3{,}3 \cdot 10^{-17} \text{ ergi } (z = 10^{-8} \text{ cm}).$$

Cîmpul electric aduce deci o variație foarte redusă energiei potențiale a sistemului, ceea ce oferă condiții avantajoase pentru aplicarea metodei perturbațiilor.

Pentru a putea utiliza imediat ecuațiile din § XVII, 1 să punem, în termenul de perturbație eFz : $\lambda = eF$, $H^{(1)} . = z$. Sistemul de ecuații simultane din (XVII, 1—30) fiind :

$$\sum_{k=1}^{4} H_{jk}^{(1)} c_k - E^{(1)} c_j = 0, \qquad \text{(XVIII, 1—2)}$$

unde :

$$H_{jk}^{(1)} = H_{kj}^{(1)} = \int \overset{*}{\psi}_j^0 H^{(1)} \psi_k^0 \, d\tau,$$

se obține determinantul secular :

$$\begin{vmatrix} H_{11}^{(1)} - E^{(1)} & H_{12}^{(1)} & H_{13}^{(1)} & H_{14}^{(1)} \\ H_{21}^{(1)} & H_{22}^{(1)} - E^{(1)} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}^{(1)} - E^{(1)} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}^{(1)} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0.$$

Pentru efectuarea integralelor se introduc coordonate sferice, cînd $d\tau = r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$ și $z = r\cos\vartheta$. Atunci $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = 0$, fiindcă produsele dintre integrale corespunzătoare conțin factorii :

$$\int_0^{\pi} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta, \int_0^{\pi} \cos^3\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \text{ și } \int_0^{\pi} \sin^2\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta,$$

care au valori egale cu zero. De asemenea $H_{13} = H_{14} = H_{33} = H_{24} = H_{34} = 0$ deoarece în integralele corespunzătoare figurează factorii nuli :

$$\int_0^{2\pi} (\cos\varphi + i\sin\varphi) \, d\varphi, \int_0^{2\pi} (\cos\varphi - i\sin\varphi) \, d\varphi, \int_0^{\pi} \sin^3\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta.$$

Rămîne astfel de calculat integrala $H_{12} = H_{21}$:

$$H_{12} = \frac{1}{32\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{Zr}{a_0}} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi =$$

$$= \frac{1}{16}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \int_0^{\pi} \cos^2\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{\infty}\left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) r^4 e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr =$$

$$= \frac{1}{12}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^4 \int_0^{\infty}\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) r^4 e^{-\frac{Zr}{a_0}} dr = -3a_0. \qquad \text{(XVIII, 1—3)}$$

Ecuația seculară ia deci forma simplă :

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & -3a_0 & 0 & 0 \\ -3a_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XVIII, 1—4)}$$

De aici :

$$(E^{(1)})^2 [(E^{(1)})^2 - 9a_0^2] = 0. \qquad \text{(XVIII, 1—5)}$$

Rezultă următoarele rădăcini :

$$E_1^{(1)} = 3a_0, \quad E_2^{(1)} = -3a_0, \quad E_3^{(1)} = E_4^{(1)} = 0.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Potrivit relației (XVII, 1—6) rezultă, în aproximația întîi, valorile energiei :

$$E_1 = E_2^0 + 3\,e\,F a_0, \quad E_2 = E_2^0 - 3\,e\,F a_0, \quad E_3 = E_4 = E_2^0. \quad \text{(XVIII, 1—6)}$$

Degenerarea este numai în parte suprimată : nivelul se descompune numai în trei nivele în loc de patru (fig. XVIII—1).

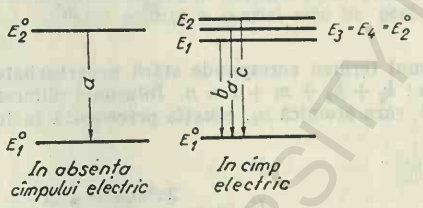


Fig. XVIII—1. — Despicarea liniilor spectrale în cîmp electric ($n = 2$).

În consecință, în locul liniei spectrale corespunzătoare tranziției $E_2^0 \to E_1^0$ vor apărea, sub acțiunea cîmpului electric, trei linii care corespund tranzițiilor :

$$\text{a)}\ E_3,\ E_4 \to E_1^0; \quad \text{b)}\ E_1 \to E_1^0; \quad \text{c)}\ E_2 \to E_1^0. \quad \text{(XVIII, 1—7)}$$

Diferența ΔE dintre nivelele E_1 și E_2 rezultă imediat din (XVIII, 1—6) :

$$\Delta E = 6e\,F a_0 \sim 3.10^{-8}\ \text{eV} \qquad (F, \text{ în volți} \cdot \text{cm}^{-1}). \quad \text{(XVIII, 1—8)}$$

Despicarea este mică. Chiar pentru un cîmp $F = 10^4$ volți. cm^{-1} ΔE abia atinge 3.10^{-4} eV, pe cînd diferența $E_2^0 - E_1^0$ se ridică la 10 eV.

Să determinăm, în completare, funcțiile de undă φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 care corespund nivelelor E_1, E_2, E_3, E_4, în aproximație de ordinul zero. În acest scop vom introduce succesiv în (XVIII, 1—3) rădăcinile E_1, E_2, E_3, E_4 calculate mai înainte. Nu este însă necesară desfășurarea completă a calculelor. Într-adevăr, rezultă mai întîi : $c_3 = c_4 = 0$. Totodată, din ecuațiile :

$$(E_1^0 - 3\,e\,F a_0)\,c_1 + 3\,e\,F a_0 c_2 = 0,$$

$$c_1^2 + c_2^2 = 1,$$

se obține : $c_1 = \pm c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Cele două funcții de undă φ în aproximația zero sînt :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0),$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0).$$

Celelalte două, φ_3 și φ_4 sînt respectiv egale cu ψ_3^0 și ψ_4^0.

Pentru nivele superioare de energie ($n > 2$), cu grad mare de degenerare ($n^2 \geqslant 9$), aplicarea directă a metodei perturbațiilor se complică. Este de preferat, în asemenea cazuri, să se introducă mai întîi coordonate parabolice în locul celor carteziene. Se obține atunci o singură funcție de undă ψ_n^0 pentru fiecare nivel de energie E_n^0 și metoda perturbațiilor se poate aplica în forma sa simplă, ca pentru sisteme nedegenerate. Pentru hidrogenoizi, de sarcină nucleară Z, se obține următoarea expresie a energiei [1]):

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \frac{3h^2 F(k_1 - k_2)n}{8\pi^2 m_0 Ze}, \qquad \text{(XVIII, 1—9)}$$

în care primul termen corespunde stării neperturbate; k_1 și k_2 sînt numere întregi definite prin relația: $k_1 + k_2 + m + l = n$. Înlocuind diferența $k_1 - k_2$ prin numărul întreg n_e și introducînd raza atomică a_0, ecuația precedentă ia forma:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} - \frac{3}{2}\frac{eFa_0 n_e n}{Z}. \qquad \text{(XVIII, 1—10)}$$

Noul număr n_e (numărul cuantic al efectului Stark) fiind supus condiției:

$$-(n-1) \leqslant n_e \leqslant +(n-1),$$

fiecare nivel n este despicat în $(2n-1)$ subnivele. Despicarea corespunzătoare $\Delta\tilde{\nu}$ a liniilor spectrale, exprimată în număr de unde, este dată de relația:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{3eFa_0}{2hcZ}\Delta(n_e n).$$

Diferențele $\Delta\tilde{\nu}$ față de radiația inițială sînt multipli întregi ai mărimii $\frac{3eFa_0}{2hcZ}$ — factorul de despicare — și cum n_e poate lua aceleași valori atît pozitive cît și negative, liniile rezultate din despicare sînt așezate simetric față de linia primară.

În legătură cu despicarea liniilor H_α, H_β, H_γ din seria Balmer, spre exemplu, urmează să formăm expresiile $\Delta(n_e n)$ corespunzătoare. Vom avea mai întîi:

pentru nivelul Balmer $n = 2$ și $n_e = -1, 0, +1,$

$$n_e n = -2, 0, +2;$$

pentru nivelul Paschen $n = 3$ și $n_e = -2, -1, 0, +1, +2,$

$$n_e n = -6, -3, 0, +3, +6;$$

pentru nivelul Brackett $n = 4$ și $n_e = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3,$

$$n_e n = -12, -8, -4, 0, +4, +8, +12;$$

pentru nivelul Pfund $n = 5$ și $n_e = -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4,$

$$n_e n = -20, -15, -10, -5, 0, +5, +10, +15, +20.$$

---

[1]) Pentru desfășurarea calculelor: Clemens Schaefer, op. cit., III, 2 p. 117 și 311.

Formînd diferențele, rezultă următorii multipli ai factorului de despicare:

pentru radiația H_α $(3 \to 2)$, $\Delta(n_e n)$: 0, ±1, ±2, ±4, ±5, ±6, ±8,

„ „ H_β $(4 \to 2)$, $\Delta(n_e n)$: 0, ±2, ±4, ±6, ±8, ±10, ±12, ±14,

„ „ H_γ $(5 \to 2)$, $\Delta(n_e n)$: 0 ±2, ±3, ±5, ±7, ±8, ±10, ±12, ±13, ±15, ±17, ±18, ±20, ±22.

Despicarea în efectul Stark este deci foarte bogată în linii noi și se accentuează odată cu trecerea la membrii superiori ai seriei. Această cerință a teoriei este în perfect acord cu datele experimentale (fig. XVIII–2).

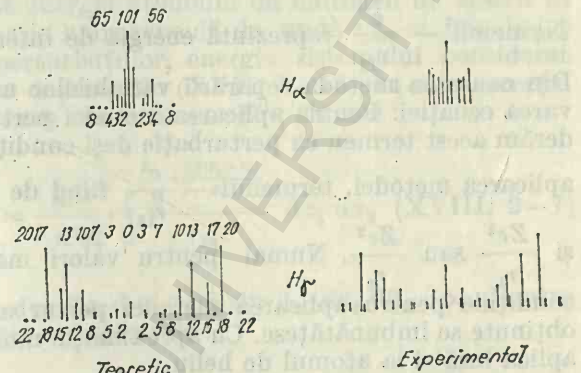


Fig. XVIII–2. — Despicarea liniilor spectrale în efectul Stark.

Trecînd peste starea de polarizare și peste intensitatea liniilor rezultate din efectul Stark, să menționăm că valabilitatea rezultatelor prezentate mai sus este limitată la așa-numitul efect *Stark liniar*, produs de cîmpuri electrice care nu depășesc 10^4 volți·cm^{-1}, cînd perturbația este proporțională cu cîmpul. În cîmpuri electrice intense, de 10^6 volți·cm^{-1}, despicarea depinde și de a doua și a treia putere a cîmpului. Pentru a obține expresii corespunzătoare ale energiei trebuie aplicată metoda perturbațiilor în aproximații superioare.

2. ATOMUL DE HELIU

Atomul de heliu este primul și cel mai simplu dintre atomii cu mai mulți electroni. Cu toate acestea, vechea teorie a cuantelor conduce la valori inexacte pentru energia sa de ionizare, oricare ar fi ipotezele puse la baza traiectoriilor de mișcare ale celor doi electroni constituenți. În mecanica cuantică nu este nevoie de un model deosebit pentru tratarea aceleiași probleme. Presupunînd imobil nucleul atomic, este suficient să integrăm ecuația lui Schrödinger pentru două corpuri (XIV, 1–20). Cei doi electroni avînd aceeași masă m_0, această ecuație devine:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\,\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(E - E_p)\,\psi = 0.$$

Energia potențială a sistemelor de 2 electroni este dată de expresia:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

în care r_1 și r_2 sînt distanțele de nucleu ale celor doi electroni iar r_{12}, distanța dintre ei. Pentru sarcina nucleară, care în cazul heliului este egală cu 2, s-a păstrat notația generală Z pentru a cuprinde în aceeași tratare și alte sisteme cu 2 electroni ca Li^+, Be^{++}, B^{+++}, , C^{++++} etc.

În urma acestor completări ecuația lui Schrödinger pentru sisteme cu 2 electroni ia forma :

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\,\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2} - \frac{e^2}{r_{12}}\right)\psi = 0. \quad \text{(XVIII,2—1)}$$

Termenul $-\frac{e^2}{r_{12}}$ reprezintă energia de interacție dintre cei 2 electroni. Din cauza sa metoda separării variabilelor nu poate fi aplicată la rezolvarea ecuației. Pentru aplicarea metodei perturbațiilor urmează să considerăm acest termen ca perturbație deși condițiile sînt nefavorabile pentru aplicarea metodei, termenul $-\frac{e^2}{r_{12}}$ fiind de același ordin de mărime ca și $\frac{Ze^2}{r_1}$ sau $\frac{Ze^2}{r_2}$. Numai pentru valori mari ale sarcinii nucleare Z, condițiile pentru aplicarea metodei perturbațiilor precum și rezultatele obținute se îmbunătățesc. Cu aproximație mulțumitoare, metoda se poate aplica însă și la atomul de heliu.

Să începem prin a determina mai întîi funcțiile proprii și energia sistemului neperturbat. Neglijînd termenul de perturbație, se obține ecuația lui Schrödinger pentru acest sistem :

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\,\psi^0 + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E^0 + \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi^0 = 0, \quad \text{(XVIII, 2—2)}$$

ψ^0 și E^0 fiind mărimile căutate. Ecuația se poate rezolva acum prin separarea variabilelor. Punînd :

$$\psi^0(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \psi_1^0(x_1 y_1 z_1)\,\psi_2^0(x_2\ y_2\ z_2) \quad \text{(XVIII, 2—3)}$$

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0, \quad \text{(XVIII, 2—4)}$$

se obțin, cum ușor se poate vedea, următoarele ecuații diferențiale în ψ_1^0 și ψ_2^0 :

$$\left.\begin{aligned} \Delta\psi_1^0 + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E_1^0 + \frac{Ze^2}{r_1}\right)\psi_1^0 = 0 \\ \Delta\psi_2^0 + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E_2^0 + \frac{Ze^2}{r_2}\right)\psi_2^0 = 0 \end{aligned}\right\}. \quad \text{(XVIII, 2—5)}$$

Ambele ecuații sînt de tip hidrogenoid, ale căror soluții le cunoaștem. Pentru starea fundamentală, rezultă :

$$\left.\begin{aligned} \psi^0 &= \psi_1^0\,\psi_2^0 = \psi_{100}^0(1)\;\psi_{100}^0(2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3}\,e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a_0}} \\ E^0 &= -2\,\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} = -2\mathrm{R}\,ch\,Z^2 = 2Z^2 E(\mathrm{H}) \end{aligned}\right\}. \quad \text{(XVIII, 2—6)}$$

Prin $E(\mathrm{H})$ s-a însemnat energia atomului de hidrogen în starea sa fundamentală ($n = 1$). Funcția hidrogenoidă de undă ψ_{100}^0 a fost luată din Apendice. Prin metoda perturbațiilor, energia sistemului considerat în starea sa fundamentală, se deduce din (XVII, 1—18), în care corecția de energie, pe care acum o vom însemna cu $E^{(1)}$, devine :

$$E^{(1)} = \int \frac{e^2}{r_{12}}(\psi^0)^2\,d\tau = \frac{Z^6 e^2}{\pi^2 a_0^6}\int \frac{e^{-\frac{2Z(r_1+r_2)}{a_0}}}{r_{12}}\,d\tau_1\,d\tau_2 \quad \text{(XVIII, 2—7)}$$

unde $d\tau_1 = r_1^2 \sin\vartheta_1\,dr_1\,d\vartheta_1\,d\varphi_1$ iar $d\tau_2 = r_2^2 \sin\vartheta_2\,dr_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2$. Pentru efectuarea integralei vom face substituțiile :

$$\frac{2Zr_1}{a_0} = \rho_1, \qquad \frac{2Zr_2}{a_0} = \rho_2, \qquad \frac{2Zr_{12}}{a_0} = \rho_{12}.$$

În urma acestora și introducînd coordonatele sferice, integrala (XVIII, 2—7) devine :

$$E^{(1)} = \frac{Ze^2}{2^5\pi^2 a_0}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} \frac{e^{-\rho_1}\,e^{-\rho_2}}{\rho_{12}}\,\rho_1^2\sin\vartheta_1 d\rho_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \rho_2^2 \sin\vartheta_2 d\rho_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad \text{(XVIII, 2—8)}$$

Efectuarea integralei se găsește în Apendice XII. Ea este egală cu $20\pi^2$. Deci :

$$E^{(1)} = \frac{5}{8}\frac{Ze^2}{a_0} = \frac{5}{4}Z\,\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2} = \frac{5}{4}Z\,E(\mathrm{H}). \quad \text{(XVIII, 2—9)}$$

Energia $E(\mathrm{H})$ este bine cunoscută și egală cu 13,34 eV. Din (XVIII, 2—6) și (XVIII, 2—9) rezultă pentru energia atomilor cu 2 electroni :

$$E = E^0 + E^{(1)} = -\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)\mathrm{R}\;ch = \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right)E(\mathrm{H}).$$

(XVIII, 2—10)

BCU MSI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a putea aprecia valabilitatea acestei relaţii, redăm în tabloul XVIII — 1 datele privind cîteva sisteme cu 2 electroni. În a doua coloană a tabloului este dată energia E^0 pe care ar avea-o sistemul neperturbat, egală cu dublul energiei hidrogenoidului corespunzător (acelaşi Z). Comparînd-o cu energia calculată cu ajutorul ecuaţiei (XVIII, 2—10), consemnată în coloana a 4-a, apare imediat corecţia considerabilă $E^{(1)}$ adusă prin metoda perturbaţiilor.

În penultima coloană este redată diferenţa dintre energia observată E şi cea calculată din ecuaţia (XVIII, 2—10) iar în ultima coloană, diferenţa procentuală corespunzătoare. Se vede clar din ultima coloană cum concordanţa dintre valorile observate şi calculate se îmbunătăţeşte sensibil cînd numărul de ordine Z creşte, de la He la N^{+++++}, aşa cum s-a prevăzut mai sus.

TABLOUL XVIII—1

Energiile de ionizare ale sistemelor cu 2 electroni

Sistemul	E^0, în eV calculat (XVIII, 2—6)	E, în eV observat	E, în eV calculat, (XVIII, 2—10)	Δ, în eV	$\frac{\Delta}{E}$ obs. în %
He	108,32	78,62	74,42	4,20	+5,34
Li^+	243,72	197,14	192,80	4,34	+2,23
Be^{++}	433,28	369,96	365,31	4,65	+1,26
B^{+++}	677,00	596,40	591,94	4,46	+0,74
C^{++++}	974,88	876,20	872,69	3,51	+0,36
N^{+++++}	1326,92	1212,34	1208,44	4,10	+0,33

TABLOUL XVIII—2

Primele energii de ionizare ale sistemelor cu 2 electroni

Sistemul	Energia de ionizare în eV
He	24,465
Li^+	75,257
Be^{++}	153,109
B^{+++}	258,029
C^{++++}	390,02
N^{+++++}	549,08

Valorile energiei E, denumite în tabloul XVIII — 1 „observate", au fost obţinute din prima energie de ionizare determinată experimental, la care s-a adăugat energia hidrogenoidului corespunzător (ZE (H)).

Pentru a facilita obţinerea valorilor observate s-a întocmit tabloul XVIII—2 în care sînt redate primele energii de ionizare ale cîtorva sisteme cu 2 electroni.

3. DEGENERARE ŞI ENERGIE DE SCHIMB

În aliniatul precedent, atomul de heliu era considerat în starea sa fundamentală. În stare excitată, el prezintă un fenomen cuanto-mecanic nou, de mare importanţă pentru explicarea legăturii chimice covalente: *degenerarea de schimb*. Descoperit de Heisenberg [1]) prima dată la atomul de heliu, fenomenul este comun tuturor sistemelor cu mai mulţi electroni. Prezentarea sa în legătură mai întîi cu însuşirile atomului excitat de heliu corespunde atît ordinii istorice cît şi unor avantaje didactice.

[1]) W. Heisenberg, *Z. Physik*, **38**, 411; **39**, 499 (1926).

Să reluăm ecuația (XVIII, 2—1) dar să presupunem că atomul de heliu nu se mai află în stare fundamentală — așa cum îl consideram mai înainte — ci în stări excitate. Fie, pentru simplificare, un electron în stare fundamentală ($n = 1$), iar al doilea la un nivel superior pe care-l vom caracteriza prin numărul cuantic n. Însemnînd acum cu ψ_A^0 funcția de undă a sistemului neperturbat și ținînd seamă de (XVIII, 2—3) putem scrie :

$$\psi_A^0 = \psi_1^0(1)\,\psi_n^0(2), \qquad \text{(XVIII, 3—1)}$$

unde stările celor doi electroni — denumiți respectiv electronul 1 și electronul 2 — sînt consemnate în indice (1 și n). Funcțiile $\psi_1^0(1)$ și $\psi_n^0(2)$ sînt funcții de undă hidrogenoide.

Cum cei doi electroni sînt identici între ei și indiscernabili, putem tot așa de bine să considerăm electronul 2 în stare fundamentală și electronul 1 în starea cuantică „n". Sistemului îi corespunde atunci funcția de undă neperturbată :

$$\psi_B^0 = \psi_n^0(1)\,\psi_1^0(2). \qquad \text{(XVIII, 3—2)}$$

Ambele soluții ψ_A^0 și ψ_B^0 corespunzînd la aceeași valoare a energiei E^0, sistemul considerat este degenerat. Spre deosebire de degenerarea normală, vom numi noua formă de degenerare, produsă prin schimbarea (permutarea) între ei a celor doi electroni 1 și 2, *degenerare de schimb* (sau de permutare).

Combinația liniară și omogenă a soluțiilor ψ_A^0 și ψ_B^0 :

$$a\psi_A^0 + b\,\psi_B^0 \qquad \text{(XVIII, 3—3)}$$

reprezintă o funcție mai generală de undă a sistemului neperturbat. Pentru aplicarea metodei perturbațiilor nu poate fi utilizată orice funcție arbitrară (XVIII, 3—3) ca funcție inițială de undă. În cazul de față, aplicînd calculul perturbațiilor se ajunge automat la funcțiile inițiale. Într-adevăr, în cazul de față :

$$\left.\begin{aligned}(H_{11} - E^{(1)})\,a + bH_{12} &= 0\\ H_{21}\,a + b\,(H_{22} - E^{(1)}) &= 0\end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XVIII, 3—4)}$$

iar ecuația seculară (XVII, 1—32) devine :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E^{(1)} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{(XVIII, 3—5)}$$

unde :

$$\left.\begin{aligned} H_{11} &= \int \overset{*}{\psi}{}^0_A \mathrm{H}^{(1)} \psi^0_A \, d\tau \,; \; H_{12} = \int \overset{*}{\psi}{}^0_A \mathrm{H}^{(1)} \psi^0_B \, d\tau \\ H_{21} &= \int \overset{*}{\psi}{}^0_B \mathrm{H}^{(1)} \psi^0_A \, d\tau \,; \; H_{22} = \int \overset{*}{\psi}{}^0_B \mathrm{H}^{(1)} \psi^0_B \, d\tau \end{aligned}\right\} . \quad \text{(XVIII, 3—6)}$$

Operatorul de perturbaţie $\mathrm{H}^{(1)}$ este egal cu $\frac{e^2}{r_{12}}$. Funcţiile ψ^0_A şi ψ^0_B fiind produse de funcţii hidrogenoide de undă putem renunţa la semnul *. Atunci $H_{12} = H_{21}$. De asemenea $H_{11} = H_{22}$, deoarece permutarea celor doi electroni care duce la funcţiile ψ^0_A şi ψ^0_B produce numai schimbarea între ei a indicilor funcţiilor de undă ψ^0_1 şi ψ^0_n, elementul de volum $d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2$ rămînînd acelaşi.

Din ecuaţia (XVIII, 3—4) rezultă :

$$[H_{11} - E^{(1)}]^2 = H^2_{12} \,; \quad H_{11} - E^{(1)} = \pm H_{12}. \qquad \text{(XVIII, 3—7)}$$

Se obţine atunci din (XVIII, 3—4)

$$a \pm b = 0, \; \frac{a}{b} = \pm 1. \qquad \text{(XVIII, 3—8)}$$

Prin aceasta coeficienţii care trebuie introduşi în (XVIII, 3—3) pentru a obţine funcţii proprii adecvate, sînt determinaţi. Rezultă astfel o combinaţie *simetrică şi una antisimetrică* din soluţiile ψ^0_A şi ψ^0_B. Totodată, din condiţia de normalizare obţinem :

$$a^2 + b^2 = 1 \,; \; 2a^2 = 1, \; a = b = \frac{1}{\sqrt{2}} . \qquad \text{(XVIII, 3—9)}$$

Cele două funcţii iau deci forma :

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\text{sim.}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^0_1(1) \, \psi^0_n(2) + \psi^0_n(1) \, \psi^0_1(2)], \\ \psi_{\text{antisim.}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^0_1(1) \, \psi^0_n(2) - \psi^0_n(1) \, \psi^0_1(2)] \end{aligned}\right\} . \quad \text{(XVIII, 3—10)}$$

Din (XVIII, 1—8), rezultă acum două valori pentru $E^{(1)}$:

$$E^{(1)}_1 = H_{11} + H_{12}, \; E^{(1)}_2 = H_{11} - H_{12}$$

şi, în consecinţă, potrivit ecuaţiei (XVIII, 1—18), se obţin două valori pentru energia sistemului perturbat :

$$E_1 = E^0 + H_{11} + H_{12}, \; E_2 = E^0 + H_{11} - H_{12}. \qquad \text{(XVIII, 3—11)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La aceste valori ale energiei corespunde un dublu sistem de termeni spectrali, așa cum s-a arătat în § IX, 4, denumiți termeni de para- și ortoheliu. Energia E_1 corespunde funcției simetrice și termenilor spectrali *para* iar E_2, funcției antisimetrice și termenilor *orto*.

Funcțiile (XVIII, 3—10) pot fi deduse și direct, fără a trece prin calculul perturbațiilor. Într-adevăr, presupunînd că potențialul de perturbație $\frac{e^2}{r_{12}}$ suprimă degenerarea, adică la o anumită valoare proprie din ecuația (XVIII, 2—3) există o singură funcție proprie, atunci ψ_A^0 trebuie să se deosebească de ψ_B^0 printr-un factor constant. Deci :

$$\psi_A^0 = c\,\psi_B^0. \qquad \text{(XVIII, 3—12)}$$

Cum modul de numărare a electronilor nu poate avea semnificare fizică, rezultă de asemenea :

$$\psi_B^0 = c\,\psi_A^0. \qquad \text{(XVIII, 3—13)}$$

Înlocuind ψ_B^0 din (XVIIII, 3—12) se obține ecuația :

$$\psi_A^0 = c^2\,\psi_A^0$$

și în consecință : $c^2 = 1$, $c = \pm 1$. De aici :

$$\psi_A^0 = +\,\psi_B^0 \quad \text{sau} \quad \psi_A^0 = -\,\psi_B^0.$$

Deci în combinația liniară (XVIII, 3—3), $a = b$ sau $a = -b$. Aceste condiții împreună cu condiția de normalizare conduc la (XVIII, 3—10).

Să examinăm acum mai de aproape integralele H_{11} și H_{12} definite mai înainte, în care să introducem în locul operatorului $H^{(1)}$ expresia sa concretă $\frac{e^2}{r_{12}}$. Înlocuind totodată ψ_A^0 și ψ_B^0 prin expresiile lor din (XVIII, 3—1) și (XVIII, 3—2) rezultă :

$$H_{11} = \int \frac{e^2}{r_{12}} [\psi_1^0(1)]^2\,[\psi_n^0(2)]^2\,d\tau_1 d\tau_2 ;$$

$$H_{12} = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^0(1)\,\psi_n^0(2)\,\psi_n^0(1)\,\psi_1^0(2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad \text{(XVIII, 3—14)}$$

Integrala H_{11} reprezintă energia coulombiană a celor doi electroni separați prin distanța r_{12}. Într-adevăr, produsul $e\,(\psi_1^0)^2$ este densitatea de sarcină datorată electronului căruia îi corespunde funcția de undă $\psi_1^0(1)$, iar $e\,(\psi_n^0)^2$, densitatea de sarcină provenită de la celălalt electron. Produsele $e\,(\psi_1^0)^2\,d\tau_1$ și $e\,(\psi_n^0)^2\,d\tau_2$ reprezintă produsul dintre sarcinile electrice din aceste elemente de volum care, raportat la distanța r_{12} dintre sarcini, este chiar energia coulombiană corespunzătoare.

Mai dificil de interpretat este integrala H_{12}. Formal ea reprezintă energia a două distribuţii de sarcină $e\,\psi_1^0(1)\,\psi_n^0(2)$ şi $e\,\psi_n^0(1)\,\psi_1^0(2)$ care rezultă în urma schimbării între cei 2 electroni a stărilor caracterizate prin indicii 1 şi n. De aceea integrala H_{12} se numeşte *integrală de schimb* iar energia pe care ea o reprezintă, *energie de schimb*.

Pentru a calcula integralele (XVIII, 3—14) se poate urma calea[1]) din § XVIII, 2. Principial, calculele şi rezultatele acestora nu aduc nimic nou. În consecinţă nu ne vom opri asupra lor.

Se spunea mai sus că degenerarea de schimb este proprie sistemelor cu mai mulţi electroni. Pentru a prezenta fenomenul în cadrul său general să considerăm acum degenerarea de schimb la asemenea sisteme. Vom pleca în acest scop de la ecuaţia lui Schrödinger pentru mai multe corpuri dată de (XIV, 1—21) care pentru N particule identice — electroni de masă m_0 — ia forma:

$$\sum_{i=1}^{N} \Delta_i \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E - E_p)\, \psi = 0\,. \qquad \text{(XVIII, 3—15)}$$

Să presupunem mai întîi că între particule nu se execută interacţii. În aceste condiţii:

$$\left.\begin{aligned} E_p &= E_{p_1} + E_{p_2} + \ldots + E_{p_N} = \sum_{i=1}^{N} E_{p_i} \\ E &= E_1 + E_2 + \ldots + E_N = \sum_{i=1}^{N} E_i \end{aligned}\right\} \cdot \text{(XVIII, 3—16)}$$

Atunci ecuaţia (XVIII, 3—15) devine:

$$\sum_{i=1}^{N} \Delta_i \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \sum_{i=1}^{N} (E_i - E_{p_i})\, \psi = 0\,. \qquad \text{(XVIII, 3—17)}$$

Soluţia poate fi obţinută prin metoda separării variabilelor. Punînd:

$$\psi = \psi_1(x_1 y_1 z_1)\, \psi_2(x_2 y_2 z_2) \ldots \psi_N(x_N y_N z_N)\,, \qquad \text{(XVIII, 3—18)}$$

rezultă pentru o particulă i:

$$\Delta \psi_i + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E_i - E_{p_i})\, \psi_i = 0\,. \qquad \text{(XVIII, 3—19)}$$

În cele ce urmează vom înlocui notaţia ψ_i prin $\psi(i)$ iar în indice vom consemna starea cuantică a particulelor prin literele $k, l, m, n \ldots r$ în loc

[1]) Petru o altă cale: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 103, 365.

de $n_1 l_1 m_1, \ldots n_i m_i l_i, \ldots n_N m_N l_N$ care ar încărca notațiile. Soluția (XVIII,3—18) ia astfel forma:

$$\psi_s = \psi_k(1)\ \psi_l(2)\ \psi_m(3) \ldots \psi_r(N). \qquad \text{(XVIII, 3—20)}$$

Ea corespunde stării sistemului în care prima particulă se află în starea cuantică k, a doua în starea cuantică $l, \ldots$, particula N, în starea cuantică r. Să însemnăm cu E^0 valoarea energiei sistemului $E_{klm \ldots r}$ aflat în această stare.

Deoarece particulele sînt indiscernabile, schimbarea (permutarea) între ele a particulelor 1 și 2 — spre exemplu — duce la o altă funcție proprie ψ_B care corespunde la aceeași valoare proprie E^0:

$$\psi_B = \psi_l(1)\ \psi_k(2)\ \psi_m(3) \ldots \psi_r(N). \qquad \text{(XVIII, 3—21)}$$

La fel, corespund la aceeași valoare proprie E^0 toate funcțiile proprii care iau naștere prin permutarea arbitrară între ei a indicilor $k, l, m, \ldots r$. Are loc astfel, la toate sistemele care conțin mai multe particule identice, o *degenerare de schimb* caracteristică.

Numărul funcțiilor proprii care corespund la aceeași valoare proprie E^0 se poate calcula ușor. Într-adevăr, dacă cele N particule s-ar găsi în stări *cuantice diferite* $k, l, m, \ldots r$, atunci numărul funcțiilor proprii ar fi egal cu numărul $N!$ rezultat din permutarea celor N particule între ele. Dacă însă N_k particule sînt în starea cuantică k, N_l particule în starea cuantică $l, \ldots N_r$ particule în starea cuantică r, numărul $N!$ trebuie micșorat corespunzător. Numărului funcțiilor $\mathfrak{N}$ îi revine astfel expresia:

$$\mathfrak{N} = \frac{N!}{N_k!\, N_l! \ldots N_r!}. \qquad \text{(XVIII, 3—22)}$$

Vom continua să însemnăm aceste funcții așa cum am început în (XVIII, 3—20) și (XVIII, 3—21): $\psi_A, \psi_B, \psi_C \ldots$.

Din aceste $\mathfrak{N}$ diferite funcții proprii se pot forma combinații liniare:

$$\left.\begin{aligned} &a_1\,\psi_A + b_1\,\psi_B + c_1\,\psi_C + \cdots \\ &a_2\,\psi_A + b_2\,\psi_B + c_2\,\psi_C + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \text{(XVIII, 3—23)}$$

care formează un sistem ortogonal normalizat de funcții. Introducînd perturbații, degenerarea se suprimă și coeficienții $a_1, b_1 \ldots a_2, b_2 \ldots$ trebuie astfel determinați încît combinațiile liniare (XVIII, 3—23) să poată deveni „funcții inițiale" pentru calculul perturbațiilor.

Ca și la atomul de heliu, între funcțiile (XVIII, 3—23) există una invariantă la permutarea indicilor între ei: este *funcția simetrică*, care se obține cînd, spre exemplu, toți coeficienții sînt egali cu unitatea. Ținînd

seamă de expresia funcției ψ_A, funcția proprie simetrică poate fi scrisă sub forma:

$$\psi_{sim.} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \psi_k(1)\, \psi_l(2) \ldots \psi_r(N), \quad \text{(XVIII, 3—24)}$$

în care $\sum_P$ indică însumarea tuturor permutărilor rezultate în urma schimbării indicilor $k, l, \ldots r$ între ei. Pentru $N = 2$ făcînd $k = 1, l = n$, regăsim funcția simetrică din (XVIII, 3—10).

Există de asemenea o funcție *antisimetrică*, în care se schimbă semnul la permutarea a cîte doi indici $k, l, \ldots r$ între ei. În modul cel mai avantajos, funcția antisimetrică poate fi scrisă sub formă de determinant:

$$\psi_{antisim.} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_k(1) & \psi_k(2) & \ldots & \psi_k(N) \\ \psi_l(1) & \psi_l(2) & \ldots & \psi_l(N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_r(1) & \psi_r(2) & \ldots & \psi_r(N) \end{vmatrix}. \quad \text{(XVIII, 3—25)}$$

În această reprezentare ies ușor în evidență proprietățile acestei funcții. Astfel, la schimbarea între ele a două particule se permută între ele două coloane ale determinantului, care își schimbă atunci semnul. Cînd $N = 2$, $k = 1$, $l = n$ regăsim funcția antisimetrică din (XVIII, 3—10).

De menționat că în urma unei perturbații simetrică în raport cu toate particulele — cum sînt interacțiile — funcțiile proprii ale sistemului perturbat care provin din funcțiile inițiale (XVIII, 3—23) păstrează aceleași relații de simetrie. Vor exista deci, în aceste condiții, o funcție simetrică și una antisimetrică.

BCU IAȘI / CENTRU VECHI / LIBRARY

Capitolul XIX

APLICAȚII ALE METODEI VARIAȚIONALE

Ca și în capitolul precedent, vom aplica succesiv metoda la sisteme cu un singur și cu doi electroni.

1. SISTEME CU UN SINGUR ELECTRON: ATOMI HIDROGENOIZI

Deși pentru hidrogenoizi ecuația lui Schrödinger poate fi rezolvată exact, vom ilustra aplicarea metodei variaționale la sisteme cu un singur electron, determinînd energia unui atom hidrogenoid, de sarcină nucleară Z, care se află în stare fundamentală. Hamiltonianul sistemului este dat de relația :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta - \frac{Ze^2}{r}, \qquad \text{(XIX, 1—1)}$$

r fiind distanța electronului de nucleu. Ținînd seamă de expresia razei a_0, a primului nivel Bohr, putem scrie :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}\,\frac{e^2}{2} = \frac{e^2 a_0}{2}. \qquad \text{(XIX, 1—2)}$$

Să alegem, pentru starea fundamentală a hidrogenoidului, o funcție de încercare ψ, cu simetrie sferică, care descrește exponențial cînd distanța r crește :

$$\psi = e^{-\frac{cr}{a_0}}. \qquad \text{(XIX, 1—3)}$$

În expresia funcției de undă, c este parametrul variabil. Laplaceanul fiind acum :

$$\Delta = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\,\frac{d}{dr}, \qquad \text{(XIX, 1—4)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energiei E îi revine expresia :

$$E = \frac{\int \overset{*}{\psi} H \psi \, d\tau}{\int \overset{*}{\psi} \psi \, d\tau} = - \frac{e^2 \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{cr}{a_0}} \left[\frac{a_0}{2} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + \frac{Z}{r} \right] e^{-\frac{cr}{a_0}} \right\} r^2 \, dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{2cr}{a_0}} r^2 \, dr}, \qquad \text{(XIX, 1—5)}$$

deoarece elementul de volum $d\tau = 4\pi r^2 \, dr$. Efectuînd operaţiile $\frac{d^2}{dr^2}$ şi $\frac{d}{dr}$ se obţine :

$$E = - \frac{e^2 \int_0^\infty \left[\frac{a_0}{2} \left(\frac{c^2}{a_0^2} r^2 - 2 \frac{c}{a_0} r \right) + Zr \right] e^{-\frac{2cr}{a_0}} \, dr}{\int_0^\infty e^{-\frac{2cr}{a_0}} r^2 \, dr}. \qquad \text{(XIX,1—5')}$$

În urma integrării, rezultă expresia simplă :

$$E = \frac{e^2}{2a_0} (c^2 - 2cZ). \qquad \text{(XIX, 1—6)}$$

Derivînd în raport cu parametrul c şi anulînd rezultatul, obţinem : $Z = c$ şi $E = - \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$. Ţinînd seamă de expresia mărimii a_0, energia E ia valoarea :

$$E = - \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2}. \qquad \text{(XIX, 1—7)}$$

Este identică cu valoarea care decurge din (XVI, 1—12), pentru starea fundamentală a hidrogenoidului ($n = 1$), dedusă rezolvînd exact ecuaţia lui Schrödinger.

Acest excelent rezultat al aplicării metodei variaţionale este datorat unei fericite alegeri a funcţiei de încercare ψ. Dacă am fi ales o altă funcţie, cum ar fi :

$$\psi = r \, e^{-\frac{cr}{a_0}}, \qquad \text{(XIX, 1—8)}$$

am fi obţinut, urmînd aceeaşi cale :

$$E = \frac{e^2}{6a_0} (c^2 - 3Zc), \qquad \text{(XIX, 1—9)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a cărei valoare minimă:

$$E = -\frac{3}{4} \cdot \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{h^2} \qquad \text{(XIX, 1—10)}$$

este mai mare decît valoarea exactă (XIX, 1—7) obținută utilizînd funcția de încercare din (XIX, 1—3).

2. SISTEME CU MAI MULȚI ELECTRONI: ATOMUL DE HELIU

Să aplicăm acum metoda variațională la evaluarea energiei atomului de heliu, în starea sa fundamentală. Ca funcție de încercare vom alege funcția de undă (XVIII, 2—6). Dar din cauză că fiecare electron din atomul de heliu ecranează parțial nucleul atomic pentru celălalt electron, vom înlocui sarcina nucleară Z prin sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$, cînd (XVIII, 2—6) devine:

$$\varphi(1,2) = \frac{\overset{*}{Z}^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{\overset{*}{Z}}{a_0}(r_1+r_2)}. \qquad \text{(XIX, 2—1)}$$

Vom alege sarcina efectivă $\overset{*}{Z}$ ca *parametru variațional* pe care-l vom determina punînd condiția ca energia sistemului să aibă valoare minimă.

Hamiltonianului îi revine expresia:

$$\overset{*}{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\overset{*}{Z} e^2}{r_1} - \frac{\overset{*}{Z} e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}. \qquad \text{(XIX, 2—2)}$$

Urmează să evaluăm acum integrala, în care H are semnificarea din (XVIII, 2—1):

$$\overset{*}{E} = \iint \overset{*}{\varphi}\, H\varphi \, d\tau_1 \, d\tau_2. \qquad \text{(XIX, 2—3)}$$

În acest scop să scriem expresia $H\varphi$ sub forma:

$$H\varphi = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\overset{*}{Z} e^2}{r_1} - \frac{\overset{*}{Z} e^2}{r_2}\right]\varphi - (Z - \overset{*}{Z})\left(\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right)\varphi +$$

$$+ \frac{e^2}{r_{12}}\varphi = \overset{*}{E}_0\,\varphi - (Z - \overset{*}{Z})\left(\frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2}\right)\varphi + \frac{e^2}{r_{12}}\varphi. \qquad \text{(XIX, 2—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala (XIX, 2—3) ne dă:

$$E = \overset{*}{E}_0 - (Z - \overset{*}{Z})\left[e^2 \iint \frac{\varphi^2}{r_1} \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 + e^2 \iint \frac{\varphi^2}{r_2} \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2\right] +$$

$$+ e^2 \iint \frac{\varphi^2}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1 \, \mathrm{d}\tau_2 . \qquad \text{(XIX, 2—5)}$$

Cele două integrale din paranteză sînt egale, ele diferind numai prin permutarea indicilor. Prima este:

$$\frac{\overset{*}{Z}^6}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-2\frac{\overset{*}{Z} r_1}{a_0}} r_1 \sin\vartheta_1 \, \mathrm{d}r_1 \, \mathrm{d}\vartheta_1 \, \mathrm{d}\varphi_1 \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-2\frac{\overset{*}{Z} r_2}{a_0}} r_2^2 \sin\vartheta_2 \, \mathrm{d}r_2 \, \mathrm{d}\vartheta_2 \, \mathrm{d}\varphi_2 =$$

$$= 16\pi^2 \int_0^{\infty} r_1 \, \mathrm{e}^{-2\frac{\overset{*}{Z} r_1}{a_0}} \mathrm{d}r_1 \int_0^{\infty} r_2^2 \, \mathrm{e}^{-\frac{\overset{*}{Z} r_2}{a_0}} \mathrm{d}r_2 = \frac{\overset{*}{Z}}{a_0} . \qquad \text{(XIX, 2—6)}$$

Ultima integrală este identică cu (XVIII, 2—8) şi este deci egală cu $\frac{5}{8}\frac{\overset{*}{Z} e^2}{a_0}$. Ţinînd seama de (XVIII, 2—6), rezultă valoarea energiei E:

$$E = \overset{*}{E}^0 - 2\overset{*}{Z}(Z - \overset{*}{Z})\frac{e^2}{a_0} + \frac{5}{8}\overset{*}{Z}\frac{e^2}{a_0} = \left[2\overset{*}{Z}^2 + 4\overset{*}{Z}(Z - \overset{*}{Z}) - \right.$$

$$\left. - \frac{5}{4}\overset{*}{Z}\right] E(\mathrm{H}) = \left[-2\overset{*}{Z}^2 + 4Z\overset{*}{Z} - \frac{5}{4}\overset{*}{Z}\right] E(\mathrm{H}) . \qquad \text{(XIX, 2—7)}$$

Cea mai bună aproximaţie pentru energia E este dată de condiţia:

$$\frac{\partial E}{\partial \overset{*}{Z}} = 0 ,$$

cînd:

$$\left(-4\overset{*}{Z} + 4Z - \frac{5}{4}\right) E(\mathrm{H}) = 0 , \qquad \text{(XIX, 2—8)}$$

adică:

$$\overset{*}{Z} = Z - \frac{5}{16} . \qquad \text{(XIX, 2—9)}$$

Introducînd acest rezultat în (XIX, 2—7) se obţine pentru energia E valoarea:

$$E = 2\left(Z - \frac{5}{16}\right) E(\mathrm{H}) . \qquad \text{(XIX, 2—10)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Energia ionului He^+ fiind $Z^2 E(H) = 4E(H)$, rezultă pentru primul potențial de ionizare a heliului:

$$\left[2\left(\frac{27}{16}\right)^2 - 4\right] E(H) = 1{,}695 \times 13{,}34 = 22{,}65 \text{ eV}$$

care diferă de valoarea dată în tabloul (XVIII—2) numai cu 1,81 eV. Diferența se reduce la 1,53 eV dacă se ia pentru $E(H)$ o valoare mai nouă, egală cu 13,60 eV. După metoda perturbațiilor, ecuația (XVIII, 2—10) ne dă pentru energia de ionizare a heliului:

$$\left(Z^2 - \frac{5}{4} Z\right) E(H) = \frac{3}{2} E(H) = 20{,}01 \text{ eV}.$$

Diferența dintre această valoare și cea din tabloul (XVIII—2) trece de 4 eV. Superioritatea metodei variaționale este evidentă.

Pentru a mări exactitatea metodei variaționale se introduc mai mulți parametri ajustabili în funcția variațională. Aplicînd atunci condițiile (XVII, 2—2) se pot obține aproximații mai bune pentru energia stării fundamentale. Această cale a fost inaugurată cu deplin succes de Hylleraas[1], introducînd trei funcții de încercare (în unități atomice). În prima funcție:

$$\psi(1, 2) = c\,(1 + b_1 t^2)\ e^{-\overset{*}{Z}(r_1 + r_2)},$$

c reprezintă factorul de normalizare iar $t = r_1 - r_2$. Cu cei doi parametri variabili b_1 și $\overset{*}{Z}$, eroarea care afectează energia se reduce la 1%.

Înlocuind termenul t prin $u = r_{12}$, se obține a doua funcție de variație:

$$\psi(1, 2) = c\,(1 + b_2 u)\ e^{-\overset{*}{Z}(r_1 + r_2)},$$

b_2 fiind un alt parametru variațional. Se obține valoarea energiei cu aproximație de 0,35%.

În a treia funcție de încercare:

$$\psi(1, 2) = c\, f(s, t, u)\ e^{-\overset{*}{Z}(r_1 + r_2)},$$

unde $s = r_1 + r_2$ iar $f(s, t, u)$ este un polinom cu 14 termeni, fiecare termen conține un parametru ajustabil. Calculul conduce la valoarea energiei cu o exactitate de $2 \cdot 10^{-3}$ eV.

Au fost aplicate și alte funcții de încercare, cu număr mare de termeni (pînă la 10^3), obținîndu-se pentru energie valori extrem de precise[2].

[1] E.A. Hylleraas, *Z. Physik*, **48**, 469 (1928); **54**, 347 (1929); **65**, 209 (1930).
[2] H. Eyring, D. Henderson, W. Jost, „Physical Chemistry", III, New York, London, 1969, p. 82.

Capitolul XX

SPINUL ELECTRONIC ÎN MECANICA CUANTICĂ. CONSECINȚE

În § VIII, 8 au fost schițate cerințele experimentale care au condus la introducerea spinului în tratarea cuantică clasică a structurii atomilor și a spectrelor acestora. În acest capitol vom considera încadrarea spinului electronic în mecanica cuantică și vom menționa principalele sale consecințe: influența spinului asupra degenerării de schimb și principiul lui Pauli.

1. SPINUL ELECTRONIC ÎN MECANICA CUANTICĂ

Introducînd spinul în mecanica cuantică, se pune problema modului de introducere a lui în ecuația lui Schrödinger. Două căi au fost urmate în acest scop. Astfel, se poate prelua spinul electronic și anomalia magnetomecanică ca date empirice și se extinde ecuația lui Schrödinger pentru a putea da seama de existența lor. O altă cale constă în a da ecuației lui Schrödinger o formulare generală din care să decurgă deductiv spinul electronic.

Urmînd ultima cale, Dirac a reformulat ecuația lui Schrödinger pentru sisteme monoelectronice așa ca ea să satisfacă invarianța relativistă. Calculele aferente sînt însă dificile. De aceea vom urma prima cale, indicată de Pauli, reținînd din expunerea sa fenomenologică părțile esențiale, necesare pentru tratarea majorității problemelor întîlnite.

Potrivit ecuației (XVI, 1—20) funcțiile proprii ale atomilor hidrogenoizi au forma generală:

$$\psi_{n,l,m} = f(r, \vartheta)\ e^{im\varphi}, \qquad (XX, 1-1)$$

în care factorul $e^{im\varphi}$ poate fi privit ca funcție magnetică care redă dependența funcției proprii de coordonata magnetică φ. Pentru a include acum spinul electronic în funcția proprie vom proceda în același mod, formînd produsul dintre orbitală și funcția de spin:

Funcția proprie totală = Funcția orbitală × Funcția de spin.

Orbitala este o funcție de coordonate carteziene $\psi(x, y, z)$ sau sferice $\psi(r, \vartheta, \varphi)$, în timp ce funcția de spin depinde numai de coordonata de

spin. Acest procedeu se justifică îndeosebi prin faptul că spinul are o influență redusă asupra energiei sistemului și totdeauna cînd energia nu depinde de o coordonată, funcția proprie poate fi reprezentată ca produs dintre o funcție care depinde de această coordonată și o funcție de celelalte coordonate.

Se știe însă din § VIII, 8 că numărul cuantic de spin s poate lua numai două valori: $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$. De aceea trebuie să introducem două funcții de spin pe care le vom nota prin α și respectiv β. Se obțin astfel două funcții proprii totale dependente de spin:

$$\psi_+ \equiv \psi_{n,l,m,s} = \psi_{n,l,m}\,\alpha \ldots s = +\frac{1}{2},$$
$$\psi_- \equiv \psi_{n,l,m,s} = \psi_{n,l,m}\,\beta \ldots s = -\frac{1}{2}. \qquad \text{(XX, 1—2)}$$

Funcțiile ψ_+ și ψ_- satisfac ecuația inițială a lui Schrödinger (XIV, 1—11). Într-adevăr, introducîndu-le în (XIV, 1—11) și observînd că $\Delta\psi_+ = \Delta(\psi\alpha) = \alpha\Delta\psi$ rezultă:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta\psi_+ + (E - E_p)\,\psi_+ = \alpha\left[\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta\psi + (E - E_p)\,\psi\right] = 0,$$
$$\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta\psi_- + (E - E_p)\,\psi_- = \beta\left[\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta\psi + (E - E_p)\,\psi\right] = 0. \qquad \text{(XX, 1—3)}$$

De perturbația produsă în urma considerării spinului se poate ține seamă și introducînd în ecuația undelor potențialul de perturbații F_s. Ținînd seamă de definiția hamiltonianului H, se obține:

$$\mathrm{H}\,\psi - E\psi + F_s\,\psi = 0, \qquad \text{(XX, 1—4)}$$

funcția ψ fiind formată din cele două componente ψ_+, ψ_-. De ecuația (XX, 1—4) ne vom folosi în paragraful următor.

Să menționăm în încheiere că spinul electronic are un moment unghiular, pe care-l putem reprezenta prin operatorii S_x, S_y, S_z și S^2 analogi cu operatorii M_x, M_y, M_z, M^2 ai momentului unghiular orbital, discutați în § XIV,3. Potrivit celor stabilite în acest capitol, putem scrie:

$$S^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{2}\right)\frac{h^2}{4\pi^2} = \frac{3}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}, \qquad \text{(XX, 1—5)}$$

$$\left.\begin{aligned} S^2\,\alpha &= \frac{3}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,\alpha, \quad S^2\,\beta = \frac{3}{4}\,\frac{h^2}{4\pi^2}\,\beta \\ S_z\,\alpha &= \frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}\,\alpha, \quad S_z\,\beta = \frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi}\,\beta \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XX, 1—6)}$$

BCU IAȘI - NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea[1]:

$$\left.\begin{aligned}(S_x - i S_y)\,\alpha &= \frac{h}{2\pi}\beta\\ (S_x - i S_y)\,\beta &= 0\\ (S_x + i S_y)\,\alpha &= 0\\ (S_x + i S_y)\,\beta &= \frac{h}{2\pi}\alpha\end{aligned}\right\} \qquad (XX,\ 1-7)$$

Din aceste ecuaţii se obţine, prin adunare şi scădere:

$$\left.\begin{aligned}S_x\,\alpha &= \frac{h}{4\pi}\beta\,; \quad S_x\beta = \frac{h}{4\pi}\alpha\\ S_y\,\alpha &= \frac{i\,h}{4\pi}\beta\,; \quad S_y\beta = -\frac{i\,h}{4\pi}\alpha\end{aligned}\right\}. \qquad (XX,\ 1-8)$$

Alte relaţii ca $S_x\,S_y\,\alpha$, $(S_x\,S_y - S_y\,S_x)\,\alpha$ pot fi deduse aplicînd regulile de mai înainte.

Momentul magnetic de spin şi anomalia magneto-mecanică au fost expuse în § VIII, 9 şi o revenire nu este necesară.

2. INFLUENŢA SPINULUI ELECTRONIC ASUPRA DEGENERĂRII DE SCHIMB

În § XVIII, 3 a fost prezentată degenerarea de schimb în legătură cu ecuaţia undelor dependente numai de coordonatele spaţiale. Să luăm acum în considerare spinul electronic şi să reluăm ecuaţia (XX, 1—4) dar pentru un sistem cu 2 electroni:

$$H\psi - E\psi + F_s\psi = 0\,. \qquad (XX,\ 1-4)$$

În aceste condiţii:

$$H\psi \equiv -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1 + \Delta_2)\,\psi + E_p\,\psi\,. \qquad (XX,\ 2-1)$$

Ecuaţia (XX, 1—4) trebuind să fie de asemenea invariantă în raport cu permutarea celor doi electroni între ei, funcţiile proprii ale sistemului trebuie să fie sau simetrice, sau antisimetrice. Denumirea „simetric" şi „antisimetric" se raportează acum la interschimbarea atît a coordonatelor spaţiale cît şi de spin. Perturbaţia provocată de spin fiind mică, putem forma ecuaţia undelor $\psi^{(1,2)}_{n,l,m,s}$ dependentă de spin aplicînd regula produsului:

$$\psi^{(1,2)}_{n,l,m,s} = \psi\,(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\,\sigma\,(1,2)\,, \qquad (XX,\ 2-2)$$

[1]) H. EYRING, J. WALTER, G. E. KIMBALL, op. cit., p. 46 şi 126.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

r_1 și r_2 fiind vectorii de poziție; $\psi(r_1, r_2)$ depinde numai de coordonate spațiale iar σ numai de spin. Funcția $\psi(r_1, r_2)$ satisface, cu o valoare proprie puțin deplasată, ecuația lui Schrödinger și este deci identică cu funcțiile $\psi(1, 2)$ din (VIII, 3—10) care au fie forma $\psi_{sim.}$ fie $\psi_{antisim.}$. Dar așa cum s-a format $\psi(1, 2)$ în aproximația zero din $\psi(1)$ și $\psi(2)$ aplicînd regula produsului, tot așa urmează să obținem $\psi(1, 2)$ în aproximația zero din cele două funcții de spin α și β. Rezultă astfel următoarele produse:

$$\left.\begin{array}{ll} & \sigma(1,2) = \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \text{sau:} & \\ & \sigma(1,2) = \beta(1)\,\beta(2) \\ \text{sau:} & \\ & \sigma(1,2) = \alpha(1)\,\beta(2) \\ \text{sau:} & \\ & \sigma(1,2) = \beta(1)\,\alpha(2) \end{array}\right\} \qquad \text{(XX, 2—3)}$$

și în total $2.2 = 4$ funcții distincte de spin. Înmulțind cele două funcții $\psi_{sim.}$ și $\psi_{antisim.}$ cu funcțiile de spin din (XX, 2—3) se obțin pentru $\psi^{(1,2)}_{n,l,m,s}$ în aproximație zero, opt funcții proprii dependente de spin. Prin includerea spinului, degenerarea de permutare a sistemelor de 2 electroni se ridică deci de la ordinul 2 la ordinul 8.

Pentru a obține totalitatea funcțiilor proprii simetrice sau antisimetrice în raport cu variabilele atît de poziție cît și de spin din funcțiile de spin din (XX, 2—3) mai trebuie formate combinații liniare adecvate. Primele două sînt simetrice; din ultimele două se mai pot forma:
o funcție simetrică

$$\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)$$

și una antisimetrică:

$$\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2).$$

Pentru sistemele cu 2 electroni rezultă astfel în total trei funcții simetrice de spin și una antisimetrică. După simetria lor funcțiile proprii în aproximația zero ale acestor sisteme pot fi împărțite în felul următor:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Funcții proprii simetrice după coordonate și spin} & \left\{\begin{array}{ll} \psi_{sim.}(1,2) & \times \left\{\begin{array}{l} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \beta(1)\,\beta(2) \\ [\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)] \end{array}\right. \\ \psi_{antisim.}(1,2) & \times \quad [\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)] \end{array}\right. \\ \text{Funcții proprii antisimetrice după coordonate și spin} & \left\{\begin{array}{ll} \psi_{sim.}(1,2) & \times \quad [\alpha(1)\,\beta(2) - \beta(1)\,\alpha(2)] \\ \psi_{antisim.}(1,2) & \times \left\{\begin{array}{l} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \beta(1)\,\beta(2) \\ [\alpha(1)\,\beta(2) + \beta(1)\,\alpha(2)] \end{array}\right. \end{array}\right. \end{array}$$

(XX, 2—4)

$\psi_{sim.}$ și $\psi_{antisim.}$ fiind definite prin (XVIII, 3—10).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Termenii spectrali ai atomului de heliu, descrişi prin funcţiile proprii orbitale $\psi_{sim.}$ şi $\psi_{antisim.}$, se deosebesc între ei iar din cauza micii perturbaţii de spin, ei prezintă şi o structură fină. Din tabloul de mai sus ar rezulta ca atît termenii asociaţi cu $\psi_{sim.}$ cît şi cei asociaţi cu $\psi_{antisim.}$ să prezinte despicări fine în 4 nivele, adică să fie cvadripleţi. Dar, aşa cum s-a arătat în §IX, 4, termenii spectrali ai heliului nu sînt cuarteţi ci formează un sistem de tripleţi şi simpleţi (singleţi). Aceeaşi proprietate se regăseşte la toate celelalte sisteme cu 2 electroni.

Comparînd acest fapt experimental cu schema funcţiilor simetrice şi antisimetrice de mai sus, rezultă că la sistemele cu doi electroni se realizează, prin permutarea simultană a variabilelor spaţiale şi de spin ale celor doi electroni, funcţii proprii fie numai simetrice, fie numai antisimetrice. Pentru a decide care din cele două posibilităţi există în realitate, să observăm că perturbaţia de spin fiind neglijabilă, diferenţa de energie dintre termenii tripleţi şi simpleţi este dată de diferenţa de energie dintre funcţiile de coordonatele spaţiale $\psi_{sim.}$ şi $\psi_{antisim.}$. Din (XVIII, 3—11) rezultă că energia E_1 care corespunde funcţiei simetrice este cu $2H_{12}$ mai mare decît E_2 care revine funcţiei antisimetrice. Deoarece experienţa arată că termenii simpleţi au energie superioară energiei tripleţilor, conchidem că în natură se realizează numai funcţii proprii antisimetrice după coordonate şi spin. Tripleţii constituie ortoheliul iar simpleţii, paraheliul, aşa cum s-a subliniat în § IX, 4.

3. PRINCIPIUL LUI PAULI

În § IX, 4 a fost prezentat principiul lui Pauli ca nemijlocită consecinţă a unor date experimentale din spectroscopia atomică. Aici urmează să fie reluat şi fundamentat într-un cadru teoretic larg.

Generalizînd rezultatul obţinut în paragraful precedent cu privire la simetria funcţiilor proprii ale electronilor, putem enunţa următorul principiu : *Într-un sistem corpuscular cu mai mulţi electroni, există numai stările care, la permutarea între ei a doi electroni, se comportă antisimetric.* Aplicat la atomi, se poate da acestui principiu o altă importantă formulare.

În acest scop să observăm că dacă se face abstracţie de interacţia electronilor, funcţia ψ care descrie complet stările unui atom poate fi scrisă în următoarea formă simbolică :

$$\psi(1, 2, \ldots N) = \psi(n_1, l_1, m_1, s_1 ; n_2, l_2, m_2, s_2 ; \ldots n_N, l_N, m_N, s_N), \quad \text{(XX, 3—1)}$$

N fiind numărul electronilor. Această formulare este aceeaşi ca la funcţiile proprii hidrogenoide dar indicii funcţiilor $\psi_{n.\,l.\,m.\,s}$ au fost introduşi în argumentul funcţiei ψ. Deoarece din punct de vedere fizic permutarea simultană a numerelor cuantice şi a numerelor care indică electronii trebuie să reproducă configuraţia anterioară, funcţia ψ trebuie să reia forma sa anterioară acestei duble permutări. Apoi, permutarea numerelor care indică doi electroni însemnează, pentru funcţia ψ premutarea numerelor cuantice ale acestor electroni.

Să presupunem acum că toate numerele cuantice a doi electroni din atom — ale electronilor 1 şi 2 spre exemplu — sînt egale între ele, adică $n_1 = n_2$, $l_1 = l_2$, $m_1 = m_2$, $s_1 = s_2$. Deoarece la această permutare între electronii 1 şi 2 nu pot fi distinse modificări în expresia funcţiei ψ, putem scrie :

$$\psi(n_1, l_1, m_1, s_1 ; n_2, l_2, m_2, s_2 ; \ldots) = \psi(n_2, l_2, m_2, s_2 ; n_1, l_1, m_1, s_1 \ldots). \quad \text{(XX, 3—2)}$$

Dar, conform principiului enunţat mai sus, la permutarea a 2 electroni sau a numerelor cuantice corespunzătoare funcţia fiind antisimetrică, trebuie să-şi schimbe semnul. Deci :

$$\psi(n_1, l_1, m_1, s_1 ; n_2, l_2, m_2, s_2 ; \ldots) = \\ = -\psi(n_2 l_2 m_2, s_2 ; n_1 l_1, m_1, s_1 ; \ldots). \quad \text{(XX, 3—3)}$$

Ecuaţiile (XX, 3—2) şi (XX, 3—3) sînt numai atunci compatibile cînd :

$$\psi \equiv 0. \quad \text{(XX, 3—4)}$$

Cum ψ^2 este proporţională cu densitatea de sarcină a electronilor din corpul atomic, condiţia (XX, 3—4) arată că cei doi electroni cu numere cuantice egale nu pot avea contribuţie la această densitate de sarcină, adică nu pot exista în nici una din stările sistemului atomic considerat. În consecinţă, *nu sînt posibile stări ale unui atom în care doi electroni să aibă aceleaşi numere cuantice.* Acest enunţ constituie *principiul lui Pauli, al exclusiunii sau al interdicţiei.*

Aplicaţiile principiului lui Pauli la teoria clasificării periodice a elementelor au fost expuse pe larg în § X, 2 şi reluarea lor nu este necesară.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXI

EMISIA ŞI ABSORBŢIA LUMINII. REGULI DE SELECŢIE

Absorbţia şi emisia luminii, intensitatea şi starea de polarizare a radiaţiei emise, regulile de selecţie sînt probleme centrale în teoria electronică a atomilor. În cele ce urmează, acest complex de probleme va fi abordat sumar în lumina mecanicii cuantice [1]). În acest scop vom face apel la ecuaţia lui Schrödinger dependentă de timp (XIV, 3—5):

$$H\Psi = \frac{ih}{2\pi} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial t}. \qquad \text{(XIV, 3—5)}$$

Dependenţa sa de timp poate fi exprimată prin funcţia periodică (XIV, 1—10):

$$\Psi = \psi(x, y, z)\, e^{-\frac{2\pi i E}{h} t}, \qquad \text{(XIV, 1—10)}$$

în care funcţia amplitudinilor ψ depinde numai de coordonatele spaţiale.

1. EMISIA ŞI ABSORBŢIA LUMINII

Să considerăm un atom supus acţiunii cîmpului electric dintr-o undă luminoasă, riguros monocromatică, liniar polarizată după axa OX, care se propagă după axa OZ. Unda avînd aceeaşi fază în volumul ocupat de atom, componenta F_x a cîmpului electric E poate fi reprezentată prin ecuaţia:

$$F_x = eE^0 \cos 2\pi \nu t, \qquad \text{(XXI, 1—1)}$$

---

[1]) Pentru tratarea clasică a emisiei şi absorbţiei luminii: I.E. Tamm, „Bazele teoriei electricităţii", 1949, p. 101; I.I. Frenkel, „Electrodinamica", I, 1934, p. 151; Cl. Schäfer, „Einführung in die theoretische Physik", III, 1, Berlin, 1950, p. 313; E. V. Spolski, „Fizica atomică", I, traducere din l. rusă, Bucureşti, 1952, p. 179.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care ν este frecvenţa corespunzătoare. Dacă $U(x, t)$ este potenţialul acestei forţe, atunci, prin definiţie:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

şi în consecinţă:

$$U(x, t) = -exE^0 \cos 2\pi\nu t. \qquad \text{(XXI, 1—2)}$$

Potenţialul cîmpului în care se află acum electronul este $-\frac{Ze}{r} + U(x, t)$ iar operatorul lui Hamilton H este egal cu $H^0 + U(x, t)$, H^0 fiind hamiltonianul cîmpului pur coulombian. Ecuaţia lui Schrödinger devine:

$$[H^0 + U(x, t)]\Psi = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}. \qquad \text{(XXI, 1—3)}$$

Vom considera potenţialul $U(x, t)$ ca perturbaţie. Spre deosebire însă de cazul tratat în § XVII, 1, perturbaţia depinde acum de timp. Cînd $U(x, t) = 0$, ecuaţia precedentă ia forma:

$$H^0\Psi = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial \Psi}{\partial t}, \qquad \text{(XXI, 1—4)}$$

ale căre soluţii:

$$\Psi_1 = \psi_1^0 \, e^{-\frac{2\pi i E_1}{h} t}, \quad \Psi_2 = \psi_2^0 e^{-\frac{2\pi i E_2}{h} t} \ldots \Psi_n = \psi_n^0 e^{-\frac{2\pi i E_n}{h} t} \qquad \text{(XXI, 1—5)}$$

sînt cunoscute. Funcţiile $\Psi_1, \Psi_2, \ldots \Psi_n$ formează un sistem ortogonal, normalizat. Ele nu pot forma soluţiile ecuaţiei (XXI, 1—3) deoarece operatorul H conţine potenţialul $U(x, t)$ care depinde de timp. Dar pentru un moment dat t', potenţialul perturbator U ia o valoare determinată iar soluţia ecuaţiei poate fi dezvoltată în raport cu funcţiile proprii neperturbate, după procedeul din (XVII, 1—10):

$$\Psi' = \sum_k c_k' \, \psi_k^0 \, e^{-\frac{2\pi i E_k}{h} t} = \sum_k c_k' \Psi_k.$$

Pentru un alt moment t'', vom putea scrie la fel:

$$\Psi'' = \sum_k c_k'' \, \psi_k^0 \, e^{-\frac{2\pi i E_k}{h} t} = \sum_k c_r'' \Psi_k,$$

dar cu alți coeficienți. Soluțiile ecuației (XXI, 1—3) pot fi deci scrise sub forma:

$$\Psi = \sum c_k(t)\,\psi_k^0\, e^{-\frac{2\pi i E_k}{h}t} = \sum c_k(t)\Psi_k. \qquad \text{(XXI, 1—6)}$$

Pentru determinarea coeficienților $c_k\,(t)$ se substituie Ψ din (XXI, 1—6) în (XXI, 1—3) cînd rezultă:

$$\sum_k c_k H^0 \Psi_k + \sum_k c_k U\Psi_k = \frac{ih}{2\pi}\sum_k c_k \frac{\partial \Psi_k}{\partial t} + \frac{ih}{2\pi}\sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}.$$

Conform ecuației neperturbate (XXI, 1—4) primul termen din stînga egalității este egal cu primul termen din dreapta egalității și din expresia precedentă se obține:

$$\sum_k c_k U\Psi_k = \frac{ih}{2\pi}\sum_k \Psi_k \frac{dc_k}{dt}. \qquad \text{(XXI, 1—7)}$$

Înmulțind ambii membri ai egalității cu o funcție $\overset{*}{\Psi}_m$ complex-conjugată cu una din soluțiile ecuației (XXI, 1—4) și integrînd, rezultă:

$$\sum_k c_k \int \overset{*}{\Psi}_m U\Psi_k\, d\tau = \frac{ih}{2\pi}\sum_k \frac{dc_k}{dt}\int \overset{*}{\Psi}_m \Psi_k\, d\tau. \qquad \text{(XXI, 1—8)}$$

În sumele din dreapta intervin integrale de forma:

$$\int \overset{*}{\Psi}_m \Psi_k\, d\tau = \begin{cases} 0 & \text{cînd } k \neq m, \\ 1 & \text{" } k = m. \end{cases}$$

De aceea, în dreapta egalității rămîne numai termenul pentru care $k = m$ și deci:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{2\pi i}{h}\sum_k c_k \int \overset{*}{\Psi}_m U\Psi_k\, d\tau. \qquad \text{(XXI, 1—9)}$$

Substituind succesiv funcția Ψ_m din această ecuație prin funcțiile Ψ_1, Ψ_2 ..., se obține un sistem de ecuații din care se pot calcula în principiu toți coeficienții c_1, c_2 ... Practic însă, această metodă exactă de calcul nu poate fi aplicată deoarece ecuațiile obținute formează un sistem cu un număr infinit de necunoscute. De aceea trebuie să se recurgă la o metodă de aproximație.

Pentru a obține prima aproximație vom observa că coeficienții $c_k(t)$ variază încet cu timpul și pentru un moment apropiat de începutul $t = 0$ al acțiunii de perturbare, ei își păstrează valorile pe care le aveau în mo-

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mentul $t = 0$. Dacă pentru $t = 0$, atomul se găsea în starea staţionară de energie E_n, atunci $\Psi = \Psi_n$ şi $c_n = 1$ iar ceilalţi coeficienţi sînt nuli:

$$c_k = \begin{cases} 1, & \text{cînd} \quad k = n, \\ 0, & ,, \quad k \neq n. \end{cases} \qquad \text{(XXI, 1—10)}$$

Dacă admitem că valorile coeficienţilor se conservă pentru valori mici ale timpului după momentul $t = 0$, atunci se poate calcula variaţia coeficienţilor cu timpul. Într-adevăr, toţi coeficienţii c_k din (XXI, 1—9) fiind nuli afară de c_n care este egal cu unitatea, (XXI, 1—9) devine:

$$\frac{\mathrm{d}c_m}{\mathrm{d}t} = -\frac{2\pi \mathrm{i}}{h}\int \overset{*}{\Psi}_m U \Psi_n \,\mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXI, 1—11)}$$

Punînd $m = 1, 2, \ldots$ se obţin relaţii pentru toţi coeficienţii $c_1, c_2 \ldots$ din care aceştia pot fi calculaţi succesiv. Înlocuind în (XXI, 1—9) coeficienţii c_m astfel calculaţi şi integrînd se poate obţine a doua aproximaţie. Repetînd operaţia se pot obţine aproximaţii superioare.

Oprindu-ne la prima aproximaţie să examinăm variaţia funcţiilor $\overset{*}{\Psi}_m$ şi Ψ_n cu timpul:

$$\overset{*}{\Psi}_m = \overset{*}{\psi}{}^0_m \mathrm{e}^{\frac{2\pi \mathrm{i} E_m}{h} t}, \quad \Psi_n = \psi^0_n \mathrm{e}^{-\frac{2\pi \mathrm{i} E_n}{h} t}$$

şi să introducem notaţiile:

$$\frac{E_m - E_n}{h} = \nu_{mn}, \quad \int \overset{*}{\psi}{}^0_m U \psi^0_n \mathrm{d}\tau = U_{mn}. \qquad \text{(XXI,1—12)}$$

Ecuaţia (XXI, 1—1) ia atunci forma:

$$\frac{\mathrm{d}c_m}{\mathrm{d}t} = -\frac{2\pi \mathrm{i}}{h} \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu_{mn} t} U_{mn}. \qquad \text{(XXI, 1—13)}$$

Să calculăm, cu ajutorul acestor ecuaţii, probabilităţile de tranziţie. Pentru o tranziţie $E_n \to E_m$, probabilitatea de tranziţie este reprezentată prin produsul $c_m \overset{*}{c}_m \equiv |c_m|^2$. Dacă în momentul $t = 0$, sistemul se află în starea staţionară caracterizată prin energia E_n, probabilitatea de a găsi sistemul într-un moment $t > 0$ în starea de energie E_m este egală cu $c_m \overset{*}{c}_m$. Dacă la un moment oarecare $t > 0$, $|c_m|^2 = 0$, tranziţia $E_n \to E_m$ nu poate avea loc.

Pentru calculul probabilităţilor de tranziţie, să observăm că ţinînd seama de (XXI, 1—2) şi de notaţiile (XXI, 1—12), putem scrie:

$$U_{mn} = -eE^0 \cos 2\pi \nu t \int \overset{*}{\psi}{}^0_m x \, \psi^0_n \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXI, 1—14)}$$

Prin analogie cu expresia momentului mediu de dipol:

$$\overline{ex} = e\int \overset{*}{\psi}{}^0_m x \psi^0_n \mathrm{d}\tau,$$

vom numi expresia:

$$e\int \overset{*}{\psi}{}^0_m x \psi^0_n \qquad \text{(XXI, 1—15)}$$

moment mediu de dipol pentru tranziția $n \to m$ și o vom însemna prin $e\,x_{mn}$. Cantitățile x_{mn} formează matricea:

$$\begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} \cdots\cdots x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} \cdots\cdots x_{2n} \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ x_{n1} & x_{n2} \cdots\cdots x_{mn} \end{vmatrix},$$

al cărei element este:

$$x_{jk} = \int \overset{*}{\psi}{}^0_j x \psi^0_k \, \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXI, 1—16)}$$

Înlocuind mărimea U_{mn} prin expresia sa (XXI, 1—14) rezultă:

$$\frac{\mathrm{d}c_m}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi \mathrm{i}}{h} E^0 e x_{mn}\, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu_{mn} t} \cos 2\pi \nu t \qquad \text{(XXI, 1—17)}$$

sau, înlocuind $\cos 2\pi\nu t$ prin funcțiile exponențiale corespunzătoare:

$$\frac{\mathrm{d}c_m}{\mathrm{d}t} = \frac{\pi \mathrm{i}}{h} E^0\, e x_{mn}\, \mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu_{mn} t} \left(\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i} \nu t} + \mathrm{e}^{-2\pi \mathrm{i} \nu t}\right). \qquad \text{(XXI, 1—18)}$$

Integrînd între 0 și t se obține c_m:

$$c_m = \frac{1}{2h} E^0 e x_{mn} \left(\frac{\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}(\nu_{mn} + \nu) t} - 1}{\nu_{mn} + \nu} + \frac{\mathrm{e}^{2\pi \mathrm{i}(\nu_{mn} - \nu) t} - 1}{\nu_{mn} - \nu} \right). \qquad \text{(XXI, 1—19)}$$

Sub acțiunea cîmpului radiant, tranziția $E_n \to E_m$ corespunde unei absorbții de energie cînd $E_n < E_m$ sau unei emisii dacă $E_n > E_m$. Este o emisie forțată care trebuie deosebită de emisia spontană. Potrivit notației (XXI, 1—12), frecvența ν_{mn} este pozitivă în primul caz și negativă în al doilea. Se vede ușor că în fiecare din cazuri se poate neglija unul din termenii din paranteză. Astfel, $\nu_{mn} + \nu$ este pozitiv în cazul absorbției și

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

fiind un număr mare se poate neglija primul termen, ceea ce vom face în cele ce urmează. Termenul al doilea din paranteză este apropiat de zero pentru toate valorile frecvenţei ν, afară de cazul cînd ν se apropie de ν_{mn}. Putem deci scrie:

$$c_m = \frac{E^0}{2h} e x_{mn} \frac{e^{2\pi i(\nu_{mn}-\nu)t} - 1}{\nu_{mn} - \nu}. \qquad \text{(XXI, 1—20)}$$

Probabilitatea de tranziţie corespunzătoare ia astfel valoarea:

$$|c_m|^2 = c_m \overset{*}{c}_m = \frac{E^{0\,2}}{4h^2} e^2 |x_{mn}|^2 \frac{2[1 - \cos 2\pi(\nu_{mn} - \nu)]t}{(\nu_{mn} - \nu)^2} =$$

$$= \frac{E^{02}}{h^2} e^2 |x_{mn}|^2 \frac{\sin^2\pi(\nu_{mn} - \nu)t}{(\nu_{mn} - \nu)^2}. \qquad \text{(XXI, 1—21)}$$

Probabilitatea de tranziţie prezintă un maxim ascuţit pentru $\nu_{mn} = \nu$. Unda incidentă provoacă tranziţia $E_n \to E_m$ numai cînd frecvenţa sa coincide cu $\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}$ sau este foarte apropiată de aceasta. Acest rezultat constituie o justificare a condiţiei de frecvenţă (VIII, 1—6) a lui Bohr.

Pentru a răspunde riguros tuturor cerinţelor teoretice, ecuaţia precedentă mai trebuie îmbunătăţită. Pentru a determina operaţia de îmbunătăţire să o scriem sub forma:

$$|c_m|^2 = \frac{\pi^2}{h^2} E^{02} e^2 |x_{mn}|^2 t^2 \left[\frac{\sin\pi(\nu_{mn} - \nu)t}{\pi(\nu_{mn} - \nu)t}\right]^2. \qquad \text{(XXI, 1—22)}$$

Se vede acum că pentru intervale mici de timp ($t \to 0$) probabilitatea de tranziţie este proporţională cu t^2. Derivata sa $\frac{d}{dt}|c_m|^2$ care reprezintă probabilitatea în unitatea de timp, este proporţională cu timpul, contrar condiţiei ca aceasta să păstreze o valoare constantă.

Deficienţa ecuaţiei (XXI, 1—21) provine din premisa pusă la baza deducerii sale că absorbţia are loc sub acţiunea unei radiaţii strict monocromatice, de frecvenţă ν_{mn} riguros determinată. În realitate, frecvenţa radiaţiei absorbite are o lărgime finită, constituind o îngustă porţiune de spectru continuu. În consecinţă, pentru a obţine întreaga probabilitate de tranziţie, corespunzătoare lărgimii de frecvenţă a radiaţiei, trebuie să se integreze expresia (XXI, 1—21) în raport cu frecvenţa, în limitele variaţiei frecvenţei ν_{mn} a radiaţiei incidente. Expresia avînd un maxim foarte ascuţit pentru $\nu_{mn} = \nu$, limitele de integrare pot fi extinse de la $-\infty$ la $+\infty$ fără a impieta asupra exactităţii rezultatului. Presupunînd că amplitudinea E^0 rămîne constantă, obţinem:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |c_m|^2 d\nu = \frac{E^{02}}{h^2} e^2 |x_{mn}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2\pi(\nu_{mn} - \nu)t}{(\nu_{mn} - \nu)^2} d\nu.$$

Punînd $\pi(\nu_{mn} - \nu)t = x$, expresia precedentă devine:

$$\frac{E^{02}}{h^2} e^2 |x_{mn}|^2 \pi t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx. \qquad \text{(XXI, 1—23)}$$

Valoarea integralei fiind π, rezultă pentru probabilitatea totală de tranziție:

$$\frac{E^{02}}{\hbar^2} e^2 |x_{mn}|^2 \pi^2 t. \qquad \text{(XXI, 1—24)}$$

Ea este proporțională cu timpul. Probabilitatea de tranziție în unitatea de timp este astfel constantă, așa cum cere semnificarea fizică a acestei mărimi.

Ecuația (XXI, 1—24) ne arată că probabilitatea totală de tranziție este proporțională cu pătratul amplitudinii cîmpului electric, adică cu intensitatea undei luminoase, precum și cu momentul de dipol $e\,x_{mn}$ al tranziției. Rezultatul este asemănător celui ce se obține în teoria clasică a absorbției și emisiei luminoase, cu deosebirea că în locul momentului de dipol $e\,x$ din teoria clasică apare aici elementul de matrice $e\,x_{mn}$.

2. REGULI DE SELECȚIE

Vom începe fundamentarea teoretică a regulilor de selecție considerînd mai întîi *oscilatorul armonic* în legătură cu care s-a dezvoltat teoria cuantelor. Dacă oscilatorul vibrează de-a lungul axei OX, elementul de matrice x_{mn}:

$$x_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \overset{*}{\psi}{}^0_n \, x \psi_n \, \mathrm{d}x$$

este diferit de zero. Funcțiile proprii ale oscilatorului armonic sînt date de expresia (XV, 6—8):

$$\psi(\xi) = N_n \mathrm{e}^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi),$$

ξ reprezentînd mărimea $\sqrt{\beta}x$ unde:

$$\beta = \frac{4\pi m \nu_0}{h},$$

ν_0 este frecvența clasică a oscilatorului, N_n este factorul de normalizare:

$$N_n = \left(\frac{\sqrt{\beta}}{\pi} \right)^{1/2} \frac{}{2^n n!},$$

iar $H(\xi)$ polinoamele lui Hermite, definite prin soluția:

$$H_n(\xi) = (-1)^n \mathrm{e}^{\xi^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}\xi^n} \mathrm{e}^{-\xi^2}.$$

Funcțiile proprii fiind reale, $\overset{*}{\psi}_m = \psi_m$. Cum $\mathrm{d}\xi = \sqrt{\beta}\,\mathrm{d}x$, vom calcula mărimea βx_{mn} în loc de x_{mn}:

$$\beta x_{mn} = \xi_{mn} = \int \overset{*}{\psi}_n \xi \psi_m \, \mathrm{d}\xi = \int G_{n+1} H_n(\xi) \, \mathrm{e}^{-\xi^2} \, \mathrm{d}\xi, \qquad \text{(XXI, 2—1)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde :

$$G_{n+1} = N_n N_m \xi H_n(\xi). \qquad \text{(XXI, 2—2)}$$

$H_n(\xi)$ fiind polinomul de gradul n, $\xi H_n(\xi)$ este un polinom de gradul $n+1$. Acesta poate fi reprezentat printr-o sumă de polinoame Hermite, $H_0(\xi)$, $H_1(\xi) \ldots H_{n+1}(\xi)$, înmulţite cu coeficienţi aleşi convenabil $c_0, c_1, \ldots c_{n+1}$:

$$G_{n+1}(\xi) = \sum_{\nu=0}^{n+1} c_\nu H_\nu(\xi). \qquad \text{(XXI, 2—3)}$$

Unii coeficienţi pot fi nuli dar totdeauna $c_{n+1} \neq 0$. Introducînd această expresie în (XXI, 2—1) rezultă :

$$\xi_{mn} = \sum_{\nu=0}^{n+1} c_\nu \int H_\nu H_m \, e^{-\xi^2} \, d\xi. \qquad \text{(XXI, 2—4)}$$

Să presupunem mai întîi că $m > n$. Funcţiile proprii ale oscilatorului armonic fiind ortogonale, toate integralele pentru care $m \neq \nu$ sînt nule. Singura integrală diferită de zero este aceea pentru care $m = n+1$. În urma acestei condiţii (XXI, 2—4) ne dă :

$$\xi_{n,\,n+1} = c_{n+1} \int H_{n+1}^2(\xi) \, e^{-\xi^2} \, d\xi. \qquad \text{(XXI, 2—5)}$$

Valoarea acestei integrale pentru H_n se găseşte în apendice VII ; în cazul de faţă :

$$\int H_{n+1}^2(\xi) \, e^{-\xi^2} \, d\xi = 2^{n+1}(n+1)! \, \pi^{1/2}.$$

Ţinînd seamă de factorul de normalizare :

$$N_{n+1}^2 = \frac{1}{2^{n+1}(n+1)!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}},$$

rezultă succesiv :

$$\int H_{n+1}^2(\xi) \, e^{-\xi^2} \, d\xi = \frac{\sqrt{\beta}}{N_{n+1}^2},$$

$$\xi_{n,\,n+1} = c_{n+1} \frac{\sqrt{\beta}}{N_{n+1}^2}. \qquad \text{(XXI, 2—6)}$$

Să considerăm acum cazul cînd $m < n$. Pe cale asemănătoare se poate arăta că numai integrala în care $m = n - 1$ are valoare diferită de zero. În acest caz :

$$\xi_{n-1,\,n} = c_n \frac{\sqrt{\beta}}{N_n^2}, \qquad \text{(XXI, 2—7)}$$

expresie care rezultă imediat din precedenta înlocuind pe n prin $n-1$.

În fine, pentru $m = n$, elementul de matrice este nul, ceea ce rezultă nemijlocit din (XXI, 2—1):

$$\xi_{n,n} = 0. \qquad \text{(XXI, 2—8)}$$

Din relaţiile (XXI, 2—6) — (XXI, 2—8) rezultă că elementele de matrice ale momentului de dipol al oscilatorului armonic sînt totdeauna egale cu zero, afară de cazurile cînd $\Delta n = \pm 1$. La oscilatorul armonic, tranziţiile radiante au loc numai cînd numărul cuantic variază cu ± 1. Este regula de selecţie care caracterizează oscilatorul armonic. Energia sa fiind dată de relaţia:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0,$$

la tranziţia $E_{n_1} \to E_{n_2}$ corespunde condiţia:

$$E_{n_2} - E_{n_1} = (n_2 - n_1)\, h\nu_0.$$

Cum diferenţa $n_2 - n_1 = \pm 1$, oscilatorul nu poate absorbi sau emite decît frecvenţa fundamentală ν_0, ca şi oscilatorul clasic. Frecvenţele armonicelor $2\nu_0\ 3\nu_0 \ldots$ nu sînt emise şi nu sînt absorbite nici de oscilatorul armonic clasic nici de cel cuantic.

Să trecem la deducerea regulilor de selecţie pentru *atomul de hidrogen*. Funcţiile proprii sînt acum date de (XVI, 1—20). Deoarece funcţia de r nu se anulează, ne vom concentra atenţia asupra funcţiilor care depind numai de ϑ şi φ. Funcţiile proprii sînt, în general, date atunci de expresia:

$$\psi = e^{im\varphi} P_l^m(\cos\vartheta). \qquad \text{(XXI, 2—9)}$$

În condiţiile de simetrie ale problemei, este preferabil să utilizăm coordonate sferice. Punînd $r = 1$, formulele de transformare devin:

$$x = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad y = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = \cos\vartheta,$$

iar elementul de volum $d\tau = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$. Înlocuind $\cos\varphi$ şi $\sin\varphi$ prin expresiile lor exponenţiale:

$$\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}, \quad \sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i},$$

elementul de matrice după axa OZ ia forma:

$$z_{jk} = \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi}\, d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta. \qquad \text{(XXI, 2—10)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În teoria funcțiilor sferice se demonstrează relația :

$$\cos\vartheta P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) = \frac{l' - |m'| + 1}{2l' + 1} P_{l'+1}^{m'} + \frac{l' + |m'|}{2l' + 1} P_{l'-1}^{m'}. \quad \text{(XXI, 2—11)}$$

Integrala (XXI, 2—10) nu se anulează numai dacă :

$$m = m', \quad l = l' + 1. \quad \text{(XXI, 2—12)}$$

În locul componentelor după x și y ale elementului de matrice este convenabil să se calculeze combinațiile $(x + iy) = \sin\vartheta\, e^{i\varphi}$, $(x - iy) = \sin\vartheta\, e^{-i\varphi}$. Pentru ultima combinație avem integralele :

$$\int_0^{\pi} e^{i(m-m'-1)\varphi}\, d\varphi \int_0^{\pi} P_l^m(\cos\vartheta)\, P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) \sin^2\vartheta\, d\vartheta. \quad \text{(XXI, 2—13)}$$

Integrala în raport cu φ este diferită de zero numai dacă :

$$m = m' + 1. \quad \text{(XXI, 2—14)}$$

Pe de altă parte :

$$\sin\vartheta P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) = \frac{P_{l'+1}^{m'+1} - P_{l'-1}^{m'+1}}{2l + 1}. \quad \text{(XXI, 2—15)}$$

Deci integrala în raport cu ϑ nu se anulează numai dacă

$$l = l' \pm 1.$$

Tot astfel combinația $(x + iy)$ conduce la regulile de selecție :

$$m = m' - 1, \quad l = l' \pm 1. \quad \text{(XXI, 2—16)}$$

Regăsim astfel regulile de selecție :

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \text{(XXI, 2—17)}$$

pe care le-am folosit în capitolul VIII.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Secțiunea a V-a

TEORIA CUANTO-MECANICĂ A LEGĂTURII CHIMICE

TEORIILE electronice ale legăturii chimice, expuse în capitolul XII, și-au dovedit pe deplin utilitatea pentru coordonarea bogăției de date chimice acumulate în primele două decenii ale acestui secol. Aceste teorii sînt afectate însă de o deficiență comună : ele tratează electronii de legătură ca sarcini electrice în repaus. În aceste condiții, forțele care se pot exercita între atomi sînt reduse la forțe electrostatice coulombiene. Dacă pentru legătura polară o asemenea reprezentare se dovedește fructuoasă, legătura covalentă nu poate fi abordată cu succes pe această cale. Formarea perechilor de electroni postulată de Lewis pentru înțelegerea legăturii covalente reprezintă doar o descripție formală, lipsită de posibilitatea de a reda cantitativ procesul chimic aferent.

Numai luînd în considerare dinamica electronilor, teoria legăturii chimice s-a putut dezvolta cu avînt în ultimele cîteva decenii. O asemenea abordare a devenit posibilă după 1926, în urma aplicării ecuației lui Schrödinger. Edificată pe această bază, teoria cuanto-mecanică a legăturii chimice permite atît aprofundarea semnificării sale fizice cît și tratarea aspectelor sale cantitative. Prezentarea acestei noi teorii în cadrul secțiunii de față vine să completeze, să aprofundeze și uneori să fundamenteze cuprinsul capitolului XII.

La formarea unei molecule are loc o scădere a energiei totale odată cu apropierea și contopirea atomilor în moleculă. Energia moleculelor și atomilor este precumpănitor electronică, celelalte forme de energie — de translație, rotație, vibrație — sînt mici comparativ cu energia electronilor. Aproape în toate fenomenele moleculare, energia electronilor joacă rolul principal și teoria legăturii chimice este în esență o teorie a calculului energiei moleculelor. În fenomenul de combinare chimică trebuie deosebite următoarele principale energii : energia electronică a moleculei, a atomilor constituenți, energia electronică de legătură. La acestea se adaugă energia de zero pentru vibrație, energia de translație și de rotație. Pentru a marca importanța unora din aceste energii, redăm valorile lor numerice pentru molecula de hidrogen [1]).

[1]) C.A. COULSON, „Valence", Oxford, 1959, p. 10.

Energia electronică totală a moleculei de H_2	740,5	kcal.mol^{-1}
„ „ a celor doi atomi de H	631,6	„ „
„ „ de legătură	108,9	„ „
„ vibrațională de zero	6,2	„ „
„ de translație a moleculei de H_2 la 291°K	0,9	„ „
„ „ rotație „ „ „ „ „ „	0,6	„ „
Corecție pentru termenul pv „ „ „ „	0,5	„ „

Din aceste date rezultă caracterul predominant al energiilor electronice, comparativ cu celelalte energii. Energia electronică de legătură reprezintă la rîndul său o proporție redusă din energia electronică totală. La molecule formate din atomi mai grei, această proporție este încă mai mică. În plus, energia electronică de legătură reprezintă diferența a două energii cu mult mai mari. De aceea evaluarea sa cu precizie implică cunoașterea cu și mai mare exactitate a acestora din urmă. De menționat de asemenea că energiile de legătură din tabloul XII—6, determinate prin metode termochimice și spectroscopice diferă de aceleași energii electronice. Astfel, energia de legătură H — H este de numai 104,2 kcal, față de 108,9 kcal, energia care revine legăturii electronice corespunzătoare.

O moleculă reprezintă un sistem dat de nuclee atomice și de electroni. Pentru formularea ecuației lui Schrödinger, urmează să se ia în considerare trei grupe de interacții din care decurge energia potențială a sistemului:

a) *Interacții nucleu-nucleu.* Dacă numărul sarcinilor elementare ale nucleelor j și j' sînt respectiv Z_j, $Z_{j'}$, energia de interacție corespunzătoare este dată de expresia:

$$\frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}}$$

unde $R_{jj'}$, este distanța dintre cele două nuclee.

b) *Interacții nucleu-electroni.* Între un nucleu j de sarcină $Z_j e$ și un electron i, energiei de interacție îi revine valoarea:

$$\frac{Z_j e^2}{r_{ji}}$$

r_{ji} fiind distanța dintre nucleul j și electronul i.

c) *Interacții electron-electron.* Energia negativă de interacție dintre 2 electroni i și i' este dată de relația:

$$\frac{e^2}{r_{ii'}}$$

în care $r_{ii'}$ este distanța dintre cei doi electroni.

Ecuaţia lui Schrödinger pentru sistemul molecular cuprinde suma operatorilor pentru energia cinetică a nucleelor şi electronilor şi termeni pentru energia potenţială de interacţie:

$$\sum_j \frac{h^2}{8\pi^2 M_j}\Delta_j\psi + \frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\sum_i \Delta_i\psi +$$

$$+\left[E - \left(\sum_{j\neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} + \sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{r_{ii'}}\right)\right]\psi = 0.$$

Însumările în raport cu j şi j' se referă la nuclee iar în raport cu i, i' la electroni. Masa nucleară M_j poate varia de la nucleu la nucleu; electronii au aceeaşi masă m_0. Funcţia ψ este funcţia totală de undă iar E, energia totală a sistemului.

Deoarece masa unui singur proton dintr-un nucleu este de aproape 1840 ori mai mare decît masa unui electron, se poate presupune, într-o primă aproximaţie, că nucleele rămîn imobile iar energia lor cinetică (prima sumă din ecuaţia de mai sus) poate fi neglijată: aproximaţia lui Born — Oppenheimer. Atunci ecuaţia precedentă ia forma mai simplă:

$$\sum_i \Delta_i\psi_{el.} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E - e^2\left(\sum_{j\neq j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{R_{jj'}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{r_{ij}} + \sum_{i\neq i'} \frac{1}{r_{ii'}}\right)\right]\psi_{el.} = 0.$$

Pentru poziţii date ale nucleelor funcţia $\psi_{el.}$ depinde numai de coordonatele electronilor. Totuşi poziţiile nucleelor afectează atît funcţia de undă cît şi energia. În funcţia de undă ele intră ca parametrii care, ca şi termenul:

$$\frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}},$$

afectează de asemenea energia moleculară. Deoarece termenii repulsivi au valoare constantă, se poate scrie:

$$E_{el.} = E - \sum_{j\neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}}.$$

$E_{el.}$ este numită energia electronică. Ecuaţia lui Schrödinger ia atunci forma:

$$\sum \Delta_i\psi_{el.} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E_{el.} + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} - \sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{r_{ii'}}\right)\psi_{el.} = 0$$

sau:

$$\left[\sum\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_i - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}}\right) + \sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{r_{ii'}}\right]\psi_{el.} = E_{el.}\psi_{el.}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Operatorul monoelectronic :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_i - \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}}$$

descrie mişcarea unui electron numai în cîmpul nucleelor.

În principiu, energia electronică a moleculei poate fi determinată pentru poziţiile posibile ale nucleelor. Problema fiind complicată în cazul moleculelor poliatomice, trebuie aplicate metode de aproximaţie.

Odată determinată energia E a moleculei ca funcţie de coordonatele nucleelor, se poate utiliza (în cadrul aproximaţiei Born — Oppenheimer) ca energie potenţială în ecuaţia de undă a nucleelor :

$$\sum \frac{h^2}{8\pi^2 M_j}\Delta_j \psi_{\text{nucl.}} + (E_T - E_i)\,\psi_{\text{nucl.}} = 0,$$

unde E_i este energia electronică în starea staţionară iar E_T , energia totală a sistemului. Mişcarea nucleelor depinde astfel de starea staţionară a electronilor.

În teoria cuanto-mecanică a legăturii chimice vom trata numai legătura covalentă, legătura coordinativă şi legătura metalică. Legătura polară nu necesită o nouă reconsiderare.

Legătura covalentă. Două principale metode sînt curent utilizate în teoria legăturii covalente : metoda *legăturii de valenţă* şi metoda *orbitalelor moleculare.* Deşi pe căi diferite, ambele metode duc la rezultate concordante : pot fi deci privite ca echivalente.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXII

METODA (TEORIA) LEGĂTURII DE VALENȚĂ

— TLV —

În metoda legăturii de valență, formarea unei molecule este gîndită ca rezultat al apropierii atomilor constituenți ca atare care sînt lăsați apoi să reacționeze între ei. Este reprezentarea cea mai apropiată de imaginea clasică curentă a actului chimic. Această caracteristică explică prioritatea, în ordinea istorică, a metodei legăturii de valență, căreia Heitler și London i-au pus bazele deja în 1927, la numai un an după apariția ecuației lui Schrödinger, prin elaborarea teoriei moleculei de hidrogen.

Urmînd dezvoltarea istorică, vom începe prezentarea metodei legăturii de valență cu molecula de hidrogen pentru care se pot efectua calcule extinse.

1. MOLECULA DE HIDROGEN

Fie doi atomi de hidrogen în stare fundamentală a, b separați prin distanța R și cei doi electroni aferenți, pe care-i vom nota prin 1, 2: fig. XXII — 1. Cînd cei doi atomi sînt separați printr-o mare

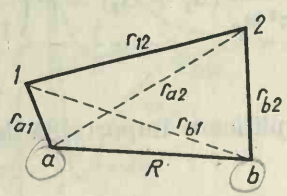


Fig. XXII—1. — Distanțe în molecula H_2.

distanță R și între ei nu există interacție, funcțiile de undă corespunzătoare ψ_a și ψ_b sînt date de expresiile:

$$\psi_a(1) = \frac{1}{\pi^{1/2} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_{a_1}}{a_0}}, \quad \psi_b(2) = \frac{1}{\pi^{1/2} a_0^{3/2}} e^{-\frac{r_{b_2}}{a_0}} \quad \text{(XXII, 1—1)}$$

în care s-a presupus că electronul 1 este asociat atomului a iar electronul 2, atomului b. În absența interacției dintre atomi, funcția de undă ψ a sistemului poate fi redată prin produsul $\psi_a(1)\,\psi_b(2)$:

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2), \qquad \text{(XXII, 1—2)}$$

iar energia sa E este egală cu suma energiilor celor doi atomi:

$$E = 2E_{\mathrm{H}}\,. \qquad \text{(XXII, 1—3)}$$

Analiza cuanto-mecanică a formării moleculei de hidrogen poate fi desfășurată considerînd mai multe stadii. În primul stadiu cei doi atomi de hidrogen vor fi apropiați pentru a da naștere moleculei H_2. Vom presupune că ecuația (XXII, 1—2) poate încă reda acceptabil funcția de undă a sistemului și o vom introduce în expresia energiei:

$$E = \int \psi\, \mathrm{H}\, \psi\, \mathrm{d}\tau \Big/ \int \psi^2\, \mathrm{d}\tau\,,$$

care, potrivit metodei variaționale, trebuie să redea energia mai fidel decît poate reda ecuația (XXII, 1—2), funcția de undă. Utilizînd notațiile din figura XXII—1, ecuația lui Schrödinger, în aproximația Born — Oppenheimer, ia forma:

$$(\Delta_1 + \Delta_2)\,\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E - e^2\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}}\right)\right]\psi = 0\,. \qquad \text{(XXII, 1—4)}$$

Operatorului H îi revine astfel expresia:

$$\mathrm{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1 + \Delta_2) - e^2\left(\frac{1}{r_{a_1}} + \frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}} + \frac{1}{r_{b_2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right). \qquad \text{(XXII,1—5)}$$

O simplificare importantă la evaluarea energiei rezultă observînd relațiile:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{a_1}} = \mathrm{H}_a\,, \quad -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{b_2}} = \mathrm{H}_b\,,$$

H_a și H_b fiind hamiltonienii atomici. Știind că:

$$\int \psi_a(1)\,\mathrm{H}_a\,\psi_a(1)\,\mathrm{d}\tau = \int \psi_b(2)\,\mathrm{H}_b\,\psi_b(2)\,\mathrm{d}\tau\,,$$

rezultă :

$$E = 2E_{\text{H}} + \frac{e^2}{R} + \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a^2(1)\, \psi_b^2(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 - 2\int \frac{e^2}{r_{a_2}} \psi_b^2(2)\, d\tau_2 . \qquad \text{(XXII, 1—6)}$$

În dreapta egalității din (XXII, 1—6), $2E_{\text{H}}$ reprezintă energia celor doi atomi de hidrogen separați, înainte de participarea lor la formarea moleculei; termenul $\frac{e^2}{R}$ dă energia de repulsie dintre cele două nuclee; termenul al treilea exprimă repulsia coulombiană dintre două sisteme de sarcini, de densitățile $e\psi_a^2(1)$ și $e\psi_b^2(2)$, adică dintre sistemele de sarcini ale atomilor distincți de hidrogen; ultimul termen reprezintă atracția dintre sistemul de sarcini din jurul atomului b și nucleul atomului a. O atracție egală are loc între sistemul de sarcini din jurul lui A și nucleul B, așa cum arată factorul 2. Din (XXII, 1—6) rezultă totodată că numai dacă ultimul termen este suficient de mare ca să compenseze ceilalți termeni coulombieni, poate avea loc combinarea celor doi atomi de hidrogen.

Valoarea energiei calculată din (XXII, 1—6) este reprezentată în funcție de R prin curba a din figura XXII—2. Curba energiei prezintă un minim pentru $R = 0{,}9$ Å : cei doi atomi formează deci o moleculă. Această valoare concordă satisfăcător cu cea găsită experimental. Energia care corespunde la minimumul de pe curbă, de numai $\frac{1}{4}$ eV, este însă cu mult prea mică față de energia reală de legătură care atinge 4,74 eV. Pentru a obține rezultate mai bune trebuie introdusă o mai bună aproximație, ceea ce formează al doilea stadiu în analiza formării moleculei H_2.

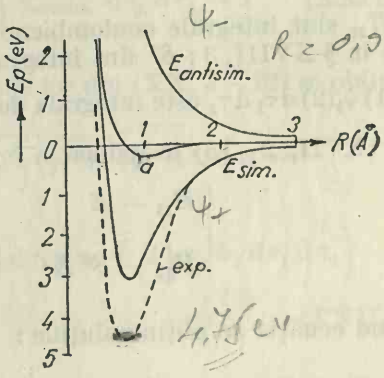


Fig. XXII—2. — Energia de interacție dintre atomii de hidrogen.

2. Acest al doilea stadiu este datorat lui Heitler și London[1]) și se bazează pe indiscernabilitatea celor doi electroni. Dacă este acceptabilă funcția de undă $\psi_a(1)\,\psi_b(2)$ în care electronul 1 este asociat atomului a iar electro-

[1]) W. Heitler, F. London, *Z. Physik*, **44**, 455 (1927).

nul 2 atomului b, atunci este şi funcţia $\psi_a(2)\,\psi_b(1)$ în care electronul 2 este asociat atomului a şi electronul 1, atomului b. Punînd :

$$\psi_1 = \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,; \quad \psi_2 = \psi_a(2)\,\psi_b(1)\,,$$

o combinaţie liniară şi omogenă a funcţiilor :

$$\psi = c_1\,\psi_1 + c_2\,\psi_2 \qquad \text{(XXII, 1—7)}$$

constituie o mai bună funcţie de încercare decît fiecare din ele.

Aplicînd metoda variaţională, energia este dată de ecuaţia seculară (XVII, 2—15) :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \Delta_{11}E & H_{12} - \Delta_{12}E \\ H_{12} - \Delta_{12}E & H_{22} - \Delta_{22}E \end{vmatrix}, \qquad \text{(XVII, 2—15)}$$

în care

$$H_{11} = \int \psi_1\,\mathrm{H}\,\psi_1\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2\,, \quad H_{22} = \int \psi_2\,\mathrm{H}\,\psi_2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2\,; \quad H_{11} = H_{22}$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \psi_1\,\mathrm{H}\,\psi_2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2$$

$$\Delta_{11} = \int \psi_1^2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2\,, \quad \Delta_{22} = \int \psi_2^2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2\,; \quad \Delta_{11} = \Delta_{22} = 1$$

$$\Delta_{12} = \Delta_{21} = \int \psi_1\,\psi_2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = S^2$$

H_{11} şi H_{22} sînt integrale coulombiene ; H_{12}, H_{21} sînt integrale de schimb, definite în § XVIII, 3 ; S^2 sînt integrale de ortogonalitate. Integrala $S = \int \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2$ este integrala de acoperire. În urma acestor precizări ecuaţia (XVII, 2—15) se reduce la forma :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - S^2E \\ H_{12} - S^2E & H_{11} - E \end{vmatrix}. \qquad \text{(XXII, 1—8)}$$

Rezolvînd ecuaţia se obţin soluţiile :

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{sim.}} &= \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S^2} \\ E_{\text{antisim.}} &= \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S^2} \end{aligned}\right\}. \qquad \text{(XXII, 1—9)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a obține funcțiile de undă din (XXII, 1—7) urmează să determinăm coeficienții c_1, c_2. Ținînd seamă de expresiile integralelor Δ_{11} și Δ_{12}, se obține din ecuația (XVII, 2—14):

$$(H_{11} - E)\, c_1 + (H_{12} - S^2 E)\, c_2 = 0. \qquad \text{(XXII, 1—10)}$$

Înlocuind aici E prin expresia $E_{sim.}$ din (XXII, 1—9) rezultă:

$$c_1 = c_2. \qquad \text{(XXII, 1—11)}$$

Funcția de undă simetrică $\psi_{sim.}$ care corespunde energiei $E_{sim.}$ este dată deci de ecuația:

$$\psi_{sim.} = c_{sim.}\,(\psi_1 + \psi_2), \qquad \text{(XXII, 1—12)}$$

în care $c_{sim.}$ reprezintă factorul de normalizare. Introducînd în același fel expresia $E_{antisim.}$ în (XXII. 1—10), rezultă:

$$c_1 = -c_2. \qquad \text{(XXII, 1—13)}$$

Funcției de undă antisimetrică $\psi_{antisim.}$ îi corespunde astfel ecuația:

$$\psi_{antisim.} = c_{antisim.}\,(\psi_1 - \psi_2), \qquad \text{(XXII, 1—14)}$$

în care factorul de normalizare este acum $c_{antisim.}$.

Pentru a determina factorii $c_{sim.}$ și $c_{antisim.}$ se aplică condițiile de normalizare:

$$\int \psi^2_{sim.}\, d\tau_1\, d\tau_2 = 1, \int \psi^2_{antisim.}\, d\tau_1\, d\tau_2 = 1. \qquad \text{(XXII, 1—15)}$$

Înlocuind funcțiile $\psi_{sim.}$ prin expresiile lor din (XX, 1—12) se obține:

$$\int \psi^2_{sim.}\, d\tau_1\, d\tau_2 = c^2_{sim.} \int (\psi_1 + \psi_2)^2\, d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$= c^2_{sim.} \left(\int \psi_1^2\, d\tau_1\, d\tau_2 + \int \psi_2^2\, d\tau_1\, d\tau_2 + 2 \int \psi_1\, \psi_2\, d\tau_1\, d\tau_2 \right). \qquad \text{(XXII, 1—16)}$$

Cum ψ_1 și ψ_2 sînt normalizate iar ultima integrală este egală cu S^2, rezultă:

$$c^2_{sim.}\,(2 + 2S^2) = 1, \qquad c_{sim.} = \frac{1}{\sqrt{(2(1 + S^2)}}. \qquad \text{(XXII, 1—17)}$$

În același fel se obține $c_{\text{antisim.}}$ din integrala a doua din (XXII, 1—15):

$$c_{\text{antisim.}} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}. \qquad \text{(XXII, 1—18)}$$

Se obțin finalmente expresiile următoare pentru funcțiile proprii normalizate:

$$\psi_{\text{sim.}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}(\psi_1+\psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)+\psi_a(2)\,\psi_b(1)], \qquad \text{(XXII, 1—19)}$$

$$\psi_{\text{antisim.}} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}(\psi_1-\psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)-\psi_a(2)\,\psi_b(1)]. \qquad \text{(XXII, 1—20)}$$

Pentru a obține valorile energiei E în funcție de distanța R dintre atomi urmează să evaluăm integralele H_{11}, H_{12} și S^2. Aici vor fi date numai rezultatele integrării. Mai amănunțit calculele vor fi desfășurate în Apendice XIII. Se obține succesiv:

$$H_{11} = \iint \psi_1 \mathrm{H}\,\psi_1\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \iint \psi_a(1)\,\psi_b(2)\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1+\Delta_2) - \right.$$

$$\left. - e^2\left(\frac{1}{r_{a_1}}+\frac{1}{r_{a_2}}+\frac{1}{r_{b_1}}+\frac{1}{r_{b_2}}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{R}\right)\right]\psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 =$$

$$= 2E_{\mathrm{H}} + \frac{e^2}{a_0}\,\mathrm{e}^{-D}\left(\frac{1}{D}+\frac{5}{8}-\frac{3}{4}D-\frac{1}{6}D^2\right), \qquad \text{(XXII, 1—21)}$$

$$H_{12} = \iint \psi_1 \mathrm{H}\,\psi_2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \iint \psi_a(1)\,\psi_b(2)\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}(\Delta_1+\Delta_2) - \right.$$

$$\left. - e^2\left(\frac{1}{r_{a_1}}+\frac{1}{r_{a_2}}+\frac{1}{r_{b_1}}+\frac{1}{r_{b_2}}-\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{R}\right)\right]\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 =$$

$$= 2E_{\mathrm{H}}S^2 + \frac{e^2}{R}S^2 + K_1 - 2K_2, \qquad \text{(XXII, 1—22)}$$

unde:

$$S^2 = \iint \psi_1\,\psi_2\,\mathrm{d}\tau_1\,\mathrm{d}\tau_2 = \int \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\mathrm{d}\tau_1 \int \psi_a(2)\,\psi_b(1)\,\mathrm{d}\tau_2 =$$

$$= \mathrm{e}^{-2D}\left(1+D+\frac{1}{3}D^2\right)^2, \qquad \text{(XXII, 1—23)}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S = e^{-D}\left(1 + D + \frac{1}{5}D^2\right), \qquad \text{(XXII, 1—24)}$$

$$K_1 = e^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1)\, \psi_b(2)\, \psi_a(2)\, \psi_b(1)\, d\tau_1\, d\tau_2 =$$

$$= -\frac{e^2}{5a_0}\left\{e^{-2D}\left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4}D - 3D^2 - \frac{1}{3}D^3\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{6}{D}\left[S^2\,(C + \ln D) + S_1^2\, E_i\,(-4D) - 2SS_1\, E_i(-2D)\right]\right\}, \qquad \text{(XXII, 1—25)}$$

$$K_2 = \frac{e^2}{a_0}\, e^{-2D}\left(1 + 2D + \frac{4}{3}D^2 + \frac{1}{3}D^3\right). \qquad \text{(XXII, 1—26)}$$

În aceste rezultate $D = \frac{R}{a_0}$ și reprezintă distanța dintre nuclee exprimată în unități atomice ; C este constanta lui Euler definită prin integrala :

$$C = \int_0^\infty \left(\frac{1}{1+x^2} - \frac{1}{e^x}\right)\frac{dx}{x} = 0{,}5772. \qquad \text{(XXII, 1—27)}$$

Mărimea S_1 este dată de expresia :

$$S_1 = e^{D}\left(1 - D + \frac{1}{3}D^2\right), \qquad \text{(XXII, 1—28)}$$

iar E_i este așa-numita integrală exponențială :

$$E_i(-x) = \int_\infty^x \frac{1}{u}\, e^{-u}\, du. \qquad \text{(XXII, 1—29)}$$

Valorile integralei se găsesc în tabelele funcțiilor matematice. Dacă x nu e prea mare, se poate scrie :

$$E(-x) = C + \ln|x| - x + \frac{1}{2}\frac{x^2}{2!} - \frac{1}{3}\frac{x^3}{3!} + \cdots$$

(XXII, 1—30)

Celelalte mărimi au semnificările cunoscute :

Din combinarea rezultatelor (XXII, 1—21) — (XXII, 1—29) se obțin următoarele expresii pentru $E_{\text{sim.}}$ și $E_{\text{antisim.}}$, în funcție de R:

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{sim.}} - 2E_{\text{H}} &= \frac{e^2}{R} + \frac{J_1 - 2J_2 + K_1 - 2K_2}{1 + S^2} \\ E_{\text{antisim.}} - 2E_{\text{H}} &= \frac{e^2}{R} + \frac{J_1 - 2J_2 - K_1 + 2K_2}{1 - S^2} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXII, 1—31)}$$

în care J_1 și J_2 sînt de asemenea funcții de D:

$$J_1 = \frac{e^2}{a_0}\left[\frac{1}{D} - e^{-2D}\left(\frac{1}{D} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}D + \frac{1}{6}D^2\right)\right], \qquad \text{(XXII, 1—32)}$$

$$J_2 = \frac{e^2}{a_0 D}\left[1 - e^{-2D}(1 + D)\right]. \qquad \text{(XXII, 1—33)}$$

În ecuațiile (XXII, 1—31), $E - 2E_{\text{H}}$ reprezintă diferența dintre energia moleculei de hidrogen și a celor doi atomi normali de hidrogen separați, adică energia de interacție dintre cei doi atomi cînd aceștia sînt apropiați pentru a forma molecula H_2. Integralele J_1, J_2, K_1, K_2 și S care figurează în (XXII, 1—31) sînt funcții de distanța internucleară R, deoarece D, de care ele depind nemijlocit, este egal cu $\frac{R}{a_0}$. Se poate deci evalua energia potențială a sistemului pentru diferite distanțe R care separă cei doi atomi. Se obțin, evident, două seturi distincte de rezultate, unul pentru $E_{\text{sim.}}$ și altul pentru $E_{\text{antisim.}}$ care corespund funcției proprii simetrice și antisimetrice a sistemului. Rezultatele astfel obținute sînt reprezentate în figura XXII—2.

Din examinarea figurii se vede că numai în cazul funcției proprii simetrice, $E_{\text{sim.}}$ are valori negative ceea ce denotă interacții de atracție între cei doi atomi de hidrogen, în urma cărora se formează molecula stabilă H_2. Valorile energiei potențiale $E_{\text{antisim.}}$ care corespund stărilor antisimetrice sînt, dimpotrivă, pozitive pentru toate distanțele interatomice: cei doi atomi se resping și repulsia se intensifică cînd atomii se apropie. O moleculă stabilă de hidrogen nu se poate forma pentru stările antisimetrice dar poate lua naștere o moleculă nestabilă, vizibilă în unele spectre continue.

Energia $E_{\text{sim.}}$ devine tot mai negativă cînd nucleele se apropie, luînd o valoare minimă în punctul M, pentru o distanță interatomică R egală cu 0,87 Å. Este distanța de echilibru dintre atomii de hidrogen în molecula H_2. La această distanță corespunde o energie maximă de legătură egală cu 3,14 eV. Acest rezultat suferă comparație cu valoarea experimentală 4,72 eV. Față de valoarea obținută în primul stadiu, de numai $\frac{1}{4}$ eV,

teoria lui Heitler și London, care formează al doilea stadiu, reprezintă o remarcabilă îmbunătățire, un adevărat salt spre oglindirea realității.

În figura XXII — 3 sînt reprezentate densitățile de sarcină corespunzătoare stării simetrice și antisimetrice. Curbele sînt linii de densitate constantă. Se vede cum pentru funcția proprie simetrică electronii se află cu mai mare probabilitate între cele două nuclee pe cînd în cazul funcției proprii antisimetrice electronii apar îndepărtați din acest domeniu.

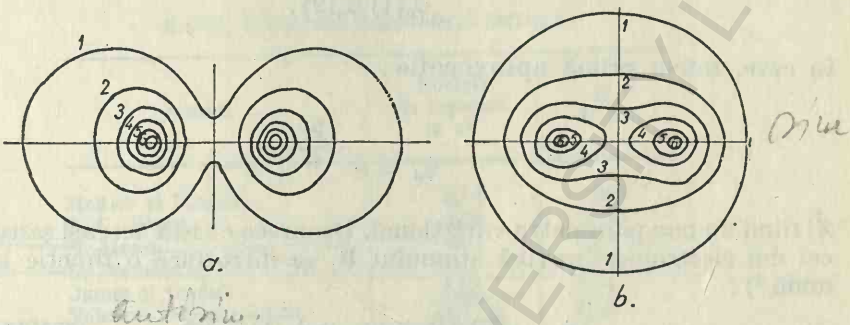


Fig. XXII—3. — Curbele densităților de sarcini pentru stările antisim. și sim.

Al treilea stadiu constă din îmbunătățirea funcțiilor variaționale [1]), înlocuind orbitalele atomice utilizate de Heitler și London prin orbitale în care sarcina nucleară Z a atomului de hidrogen, egală cu unitatea, este înlocuită prin sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$. Funcțiile ψ_a, ψ_b iau atunci forma :

$$C\, e^{-\frac{\overset{*}{Z}r}{a_0}}, \qquad \text{(XXII, 1—34)}$$

C fiind un factor de normalizare. Cînd atomii de hidrogen sînt separați prin distanțe mari, $Z = 1$, dar pentru distanța de echilibru care acum scade la 0,743 Å, Z este egal cu 1,166. Efectuînd calculele rezultă acum o energie de legături de 3,76 eV, o considerabilă îmbunătățire față de valoarea precedentă de numai 3,14 eV.

Un fenomen de care trebuie ținut seamă în vederea unei noi îmbunătățiri a rezultatelor constă din polarizarea reciprocă a celor doi atomi odată cu apropierea lor. În urma polarizării, distribuția de sarcină în jurul nucleelor își pierde simetria sferică. Pentru a ține seama de efectele polarizării, funcțiile cu simetrie sferică (XXII, 1—34) urmează să fie înlocuite prin expresii de forma : [2])

$$\psi_a = \lambda_1\, e^{-\frac{\overset{*}{Z}r_a}{a_0}} + \lambda_2\, x\, e^{-\frac{\overset{*}{Z}r_a}{a_0}}, \qquad \text{(XXII, 1—35)}$$

în care axa x este orientată de la atomul a spre atomul b. O modificare similară se efectuează pentru ψ_b. Aplicînd celor trei parametri variaționali

[1]) S.C. Wang, *Phys. Rev.*, **31**, 575 (1928).
[2]) N. Rosen, *Phys. Rev.*, **38**, 2099 (1931).

λ_1, λ_2 și $\overset{*}{Z}$ condiția (XVII, 2—3), se obține o energie de legătură egală cu 4,02 eV, valoare simțitor mai apropiată de cea experimentală decît 3,76 eV.

Dar în afară de polarizarea sarcinilor există și șansa ca ambii electroni să se apropie de același nucleu, pentru a forma ionul negativ H^-. Dacă ambii electroni revin nucleului a, starea sistemului poate fi reprezentată prin funcția de undă

$$\psi_a(1)\,\psi_a(2),$$

în care, într-o primă aproximație :

$$\psi_a = e^{-\frac{\overset{*}{Z'} r_a}{a_0}},$$

$\overset{*}{Z'}$ fiind un nou parametru variațional. Deoarece există aceeași șansă pentru cei doi electroni să revină atomului B, se introduce o funcție ionică de undă [1]) :

$$\psi_{\text{ion.}} = \psi_a(1)\,\psi_a(2) + \psi_b(1)\,\psi_b(2). \qquad \text{(XXII, 1—36)}$$

Dacă considerăm expresia (XXII, 1—35) ca funcție de undă pur covalentă $\psi_{\text{cov.}}$ atunci funcția de undă moleculară completă ia forma :

$$\psi = \psi_{\text{cov.}} + \lambda_3\,\psi_{\text{ion.}}. \qquad \text{(XXII, 1—37)}$$

Energia corespunzătoare depinde acum de λ_1, λ_2, λ_3, $\overset{*}{Z}$, $\overset{*}{Z'}$ și R. Calculele conduc la o energie de legătură de 4,10 eV. Ameliorarea rezultatului final este deci redusă.

După James și Coolidge [2]), funcțiile variaționale utilizate mai înainte nu redau în suficientă măsură dependența dintre funcția de undă ψ și distanța r_{12} dintre cei 2 electroni. Pentru a elimina acest neajuns, ei au propus următoarea expresie pentru funcția de undă a moleculei de hidrogen :

$$\psi = \frac{1}{2\pi}\, e^{-\delta(\mu_1+\mu_2)} \sum_{k,l,m,n,p} c_{k,l,m,n,p} \left[\mu_1^k\, \mu_2^l\, \nu_1^m\, \nu_2^n \left(\frac{2r_{12}}{R}\right)^p + \right.$$

$$\left. + \mu_1^l\, \mu_2^k\, \nu_1^n\, \nu_2^m \left(\frac{2r_{12}}{R}\right)^p \right], \qquad \text{(XXII, 1—38)}$$

în care μ_1, μ_2, ν_1 și ν_2 sînt coordonatele eliptice ale celor doi electroni (1 și 2) iar δ și $c_{k,\,l,\,m,\,n,\,p}$ sînt parametrii variaționali. Reținînd 5, 11, 13 membri din dezvoltarea (XXII, 1—38), James și Coolidge au obținut pentru energia de legătură, valorile : 4,50, 4,68, 4,73 eV. Ultima cifră diferă numai cu 0,01 eV de valoarea determinată experimental.

---

[1]) S. Weinbaum, *J. Chem. Phys.*, **1**, 593 (1933).
[2]) H. M. James, A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, **1**, 593 (1933).

În tabloul XXII—1 sînt date valorile energiei de legătură și distanței de echilibru dintre atomii de hidrogen din molecula de hidrogen în principalele aproximații de calcul. Valoarea experimentală este obținută însumînd energia de disociere a moleculei de hidrogen (4,47 eV și energia de zero (0,27 eV), determinate ambele prin metode spectroscopice.

TABLOUL XXII—1

Energia de legătură a moleculei de hidrogen

Autorii	Energia de legătură în eV	R în Å
Heitler și London	3,14	0,869
S. C. Wang	3,76	0,743
N. Rosen	4,02	0,74
S. Weinbaum	4,10	0,749
James și Coolidge	4,73	0,74
Valoarea experimentală	4,74	0,74

Rezultatele obținute de James și Coolidge în 1933 constituie o dovadă convingătoare că mecanica cuantică, cel puțin în cazul moleculei de hidrogen, poate prezenta o soluție cantitativă exactă pentru legătura chimică. Kolos și Roothaan [1] aduc acestei concluzii o confirmare mai recentă. Reținînd 50 de termeni din funcția variațională a lui James și Coolidge, ei au putut obține rezultate perfect concordante cu datele experimentale, cu diferențe de $10^{-4} - 10^{-3}$ eV, care provin din mișcarea nucleelor și efecte relativiste.

De menționat că funcția lui James și Coolidge nu conduce la o integrală de schimb, ceea ce limitează semnificarea acesteia la simplul mod folosit la edificarea funcției complete de undă [2].

În încheiere să observăm că ecuațiile (XXII, 1—19) și (XXII, 1—20) nu reprezintă încă funcțiile proprii complete; de aceea nu conțin contribuții de spin. Cum în natură, așa cum s-a arătat în § XX, 2, se realizează numai funcții proprii antisimetrice după coordonate spațiale și spin, se pot forma, ținînd seamă de (XX, 2—5), următoarele forme liniare antisimetrice:

$$\frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}\,[\psi_a(1)\,\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]\,[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]\,, \qquad \text{(XXII, 1—39)}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\,[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]\begin{cases}\alpha(1)\,\alpha(2)\\ \beta(1)\,\beta(2)\\ [\alpha(1)\,\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)].\end{cases} \qquad \text{(XXII, 1—40)}$$

[1] W. Kolos, C.C.J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, 32, 219 (1960).
[2] C.A. Coulson, op. cit., p. 118—119.

Aceste funcţii conţin contribuţia de spin în factor. Pentru calculul energiei se poate trece peste partea de spin şi utiliza numai funcţiile de coordonate spaţiale (XXII, 1—19) şi (XXII, 1—20), ceea ce conduce la expresiile valorilor proprii (XXII, 1—31), stabilite mai înainte.

Ecuaţiile (XXII, 1—39) şi (XXII, 1—40) ne arată că cu funcţia de undă $\psi_{\text{sim.}}$ care corespunde la combinarea celor doi atomi de hidrogen, se asociază o funcţie antisimetrică de spin şi numai una : stările care corespund curbei $E_{\text{sim.}}$ din figura XXII — 2 sînt stări singlet. Funcţia de spin fiind antisimetrică, atomii de hidrogen care formează molecula H_2 au spinul opus. În concluzie, între doi atomi de hidrogen are loc atracţie cu formarea moleculei de hidrogen numai atunci cînd electronii lor de valenţă au spin antiparalel.

Funcţia de undă $\psi_{\text{antisim.}}$ se asociază cu trei diferite funcţii simetrice de spin. Curba $E_{\text{antisim.}}$ din figura XXII—2, corespunde la stări triplu degenerate : stări triplet. Sînt stări nestabile care nu pot corespunde formării unei legături covalente durabile.

De compensarea spinului celor doi electroni de valenţă din molecula de hidrogen se leagă o degajare nulă sau aproape nulă de energie. De aceea ar fi greşit să se caute în compensarea de spin cauza primară a formării legăturii chimice covalente. Rolul spinului constă în a permite numai acele combinaţii liniare ale căror integrale de schimb indică atracţie sau repulsie. La molecula de hidrogen, numai funcţia simetrică de coordonate duce la o energie de schimb negativă şi prin aceasta la o legătură chimică. Numai ea poate fi privită ca adevărată condiţie primară a formării legăturii chimice.

2. ALTE MOLECULE. GENERALITĂŢI

Aceste concluzii, valabile pentru molecula de hidrogen, au fost generalizate şi extinse şi la alte molecule stabile constituind proprietăţi caracteristice ale legăturii covalente [1].

1. Legătura covalentă este formată prin interacţia dintre cîte un electron neîmperecheat de la fiecare din cei doi atomi reactanţi. De aici şi denumirea frecventă de legătură prin pereche de electroni.

2. La formarea legăturii, spinul celor doi electroni este opus. De aceea, constituirea legăturii nu contribuie la susceptibilitatea paramagnetică a moleculei.

3. Electronii care participă la formarea unei legături nu mai pot lua parte la formarea altor perechi. De asemenea, numai electronii care nu au fost împerecheaţi în atomii originari pot forma legătură covalentă. Totodată, dacă într-un atom se află mai mulţi electroni neîmperecheaţi, ei pot fi împerecheaţi cu electroni corespunzători din alt atom, pentru a forma legături duble sau triple.

Aceste postulate au fost pe larg aplicate în § XII,2 şi o concretizare a acestora prin noi exemple nu mai este utilă.

---

[1] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1367 (1931) ; C.A. Coulson, op. cit., p. 119.

La postulatele enunțate mai sus, mai pot fi adăugate reguli privind ecuațiile undelor. Astfel în ecuațiile (XXII, 1—31), expresia

$$\frac{e^2}{R} + \frac{J_1 - 2J_2}{1 \pm S^2} = C$$

reprezintă *energia coulombiană*, care se însemnează obișnuit prin C iar expresia :

$$\frac{K_1 - 2K_2}{1 \pm S^2} = A$$

este *energia de schimb* (de rezonanță), A. În urma acestor notații, energia de interacție dintre doi atomi de hidrogen poate fi scrisă sub forma :

$$\boxed{E_{\pm} - 2E_{\text{H}} = \frac{C \pm A}{1 \pm S^2}.} \qquad \text{(XXII, 2—1)}$$

Pentru stări simetrice, energia de interacție, ca și energia de schimb A sînt negative. Cu cît valoarea numerică a acesteia din urmă este mai mare, cu atît energia de interacție este numeric mai mare iar legătura chimică mai puternică. Dar așa cum rezultă din (XXII, 1—21), integrala ia o valoare mare dacă există regiuni în care produsul $\psi_a\,\psi_b$ este mare, ceea ce se produce cînd suprafețele care limitează funcțiile ψ_a, ψ_b se suprapun — se acoperă — pe cea mai mare întindere. De aici regula :

— Integrala de acoperire $\int \psi_a\,\psi_b\,d\tau$ reprezintă o măsură aproximativă a tăriei legăturii covalente.

Să considerăm acum funcții de undă s și p care corespund la același număr cuantic principal (spre exemplu $n = 2$). Deoarece componentele lor radiale nu diferă sensibil între ele, se poate scrie :

$$\psi_{2,s} = R_{2,s}(r)\, s(\vartheta, \varphi) \qquad \text{pentru funcțiile } s,$$

$$\psi_{2,p} = R_{2,p}(r) \begin{cases} p_x(\vartheta, \varphi) \\ p_y(\vartheta, \varphi) \\ p_z(\vartheta, \varphi) \end{cases} \qquad \text{pentru funcțiile } p.$$

Ținînd seamă de valorile date în Apendice pentru funcțiile $R(r)$ și ψ rezultă

$$s = \frac{1}{2\sqrt{\pi}},$$

$$p_x = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\,\sin\vartheta\cos\varphi, \qquad \text{(XXII, 2—2)}$$

$$p_y = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\,\sin\vartheta\sin\varphi,$$

$$p_z = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\sqrt{3}\,\cos\vartheta.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Grafic, orbitalele s, p_x, p_y, p_z sînt reprezentate în figura XVI—2. Pe cînd s este sferic-simetrică, de valoare $\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$ în toate direcţiile, $|p_x|$ constă din două sfere cu o valoare de $\sqrt{3}$ ori mai mare de-a lungul axei OX. De asemenea $|p_y|$ şi $|p_z|$ au valori de $\sqrt{3}$ ori mai mari decît s de-a lungul axelor OY, OZ. Cum din două funcţii proprii cu aceeaşi dependenţă de r, cea cu valoare mare în direcţia legăturii dă naştere la legătură mai puternică, rezultă regula:

— Electronii p formează legături mai puternice decît electronii s iar legăturile formate de electronii p dintr-un atom tind să constituie unghiuri drepte între direcţiile de legătură.

În încheierea acestui aliniat vom schiţa cîteva reguli privitoare la starea moleculelor [1] şi la simbolurile adoptate pentru caracterizarea acestora. Să începem cu cîteva completări privind starea atomilor.

— Se ştie că funcţiile proprii ψ ale unui sistem care conţine mai mulţi electroni rămîn ca atare sau îşi schimbă semnul în urma permutării între ei a 2 electroni. Există şi alte operaţii care transformă sistemul în altul cu aceeaşi energie potenţială ca şi permutarea a doi electroni. Aşa este *reflexia* în raport cu originea axelor de coordonate, care constă în înlocuirea coordonatelor x_k, y_k, z_k prin $-x_k, -y_k, -z_k$. În urma acestei operaţii, funcţiile proprii rămîn de asemenea neschimbate sau îşi schimbă semnul. În cazul unui rotator rigid, reflexia în raport cu originea se obţine înlocuind unghiul ϑ prin $\pi - \vartheta$ iar unghiul φ prin $\pi + \varphi$.

Un termen $S, P, \ldots$ care defineşte starea electronică a unui atom este numit *par* sau *impar* după cum Σl_i, raportată la toţi electronii săi este un număr par sau impar. Se poate arăta că funcţiile proprii ale termenilor pari rămîn neschimbate în urma reflexiei tuturor particulelor faţă de originea axelor, în timp ce ale termenilor impari îşi schimbă semnul. Termenii pari se notează, în dreapta jos, cu g(*gerade*) iar cei impari cu indicele u (*ungerade*), spre exemplu: S_g, P_u ...

Să considerăm acum o moleculă biatomică. În atomii izolaţi, electronii se mişcă într-un cîmp electric cu simetrie sferică. În consecinţă momentul orbital $\boldsymbol{L}$ este o constantă a mişcării (atît timp cît spinul electronic este neglijabil). În molecula biatomică, simetria cîmpului în care se mişcă electronii se reduce la o simetrie axială în raport cu axa internucleară, pe care o vom presupune fixă. Ca o consecinţă, numai componenta momentului orbital al electronilor în raport cu axa internucleară devine o constantă a mişcării. Are loc o precesie a vectorului $\boldsymbol{L}$ în jurul axei internucleare (fig. XXII—4), a cărui *componentă* Λ *reprezintă astfel componenta momen-*

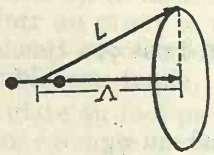


Fig. XXII—4. — Precesia vectorului $\boldsymbol{L}$ faţă de axa internucleară.

[1] G. Herzberg, „Molecular Spectra and Molecular Structure", I, Toronto, New York, London, 1957, p. 315 şi următoare.

tului orbital al electronilor de-a lungul axei internucleare. Pentru o valoare dată numărului cuantic L, numărul cuantic Λ poate lua valorile :

$$\Lambda = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots\ L. \qquad \text{(XXII, 2—3)}$$

Stările moleculare care corespund numerelor cuantice $\Lambda = 0, 1, 2, 3\ldots$ sînt denumite stări Σ, Π, Δ, $\Phi\ldots$ analoage denumirilor date stărilor atomilor pentru care au fost utilizate însă caractere latine.

Într-un cîmp electric, inversînd direcțiile de mișcare ale electronilor, energia sistemului nu se schimbă dar numărul cuantic Λ își schimbă semnul, devenind $-\Lambda$. În moleculele biatomice, stările care diferă numai prin semnul numărului cuantic Λ avînd aceeași energie, sînt degenerate. Astfel, stările Π, Δ, Φ sînt dublu degenerate deoarece numărul cuantic Λ poate lua valorile $+\Lambda$, $-\Lambda$; starea Σ este nedegenerată.

În afară de numerele cuantice, o importanță deosebită pentru clasificarea stărilor electronice ale moleculelor revine proprietăților de simetrie ale funcțiilor proprii. Astfel, într-o moleculă biatomică (ca și într-o moleculă poliatomică liniară) orice plan prin axa internucleară este un plan de simetrie. Prin urmare, funcția proprie electronică a unui sistem nedegenerat (stare Σ) rămîne fie neschimbată, fie își schimbă semnul printr-o reflexie la un plan care trece prin ambele nuclee. În primul caz starea este denumită Σ^+, în al doilea caz Σ^-.

Se pot distinge de asemenea stări Π^+, Π^-, Δ^+, Δ^- ..., asemănătoare stărilor Σ^+, Σ^- dar cu deosebirea că π^+, $\pi^-\ldots$ avînd energii egale, distincția este de prisos, atît timp cît se consideră numai mișcarea electronilor. Dacă însă se ia în considerare și mișcarea de rotație a moleculelor are loc o ușoară despicare a energiei acestor stări.

Dacă cele două nuclee dintr-o moleculă biatomică au *aceeași sarcină* ($^{16}O^{16}O$, $^{16}O^{18}O$), cîmpul în care electronii se mișcă precum și molecula au în afara axei de simetrie, un *centru de simetrie*, la mijlocul distanței dintre nuclee. Ca o consecință a acestei simetrii, funcțiile proprii electronice rămîn fie neschimbate, fie își schimbă semnul prin reflexia la acest centru (cînd x_k, y_k, z_k se transformă în $-x_k$, $-y_k$, $-z_k$). În primul caz starea se numește *pară* (gerade), în al doilea caz, *impară* (ungerade). Această distincție este valabilă atît pentru stări degenerate cît și nedegenerate. Proprietățile de simetrie par-impar se indică prin aceleași notații ca la atomi : Σ_g, Σ_u, Π_g, $\Pi_u\ldots$

Ca și la atomi, spinul electronilor individuali formează un spin rezultant S, al cărui număr cuantic S poate fi întreg sau semiîntreg după cum numărul electronilor din moleculă este par sau impar. Deoarece în stările Σ (ca și în stările S) spinul rezultant S nu este influențat de un cîmp electric, el are o poziție fixă în spațiu, în absența cîmpului magnetic și atît timp cît molecula nu este în rotație. În stările Π, $\Delta\ldots$ există un cîmp magnetic intern în direcția axei nucleare, rezultat din mișcarea orbitală a electronilor : Sub acțiunea acestuia, vectorul S execută o mișcare de precesie în jurul direcției axei internucleare. Componenta sa pe această direcție o vom nota cu $\Sigma = \Sigma \frac{h}{2\pi}$ (să nu se confunde numărul cuantic Σ cu stările Σ). Numărul cuantic Σ poate lua valorile :

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \ldots -S. \qquad \text{(XXII, 2—4)}$$

Componenta momentului unghiular total al electronilor pe axa internucleară, Ω, se obţine însumînd vectorii Λ şi Σ, aşa cum momentul unghiular total J al unui atom se obţine prin adunarea vectorilor L şi S. Vectorii Λ şi Σ avînd aceeaşi direcţie (axa internucleară), adunarea lor se reduce la adunarea algebrică : numărul cuantic Ω al momentului unghiular al electronilor dintr-o moleculă devine :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma. \qquad \text{(XXII, 2—5)}$$

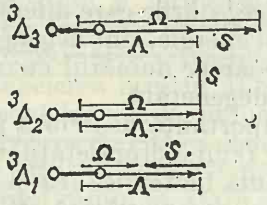


Fig. XXII—5. — Compunerea vectorilor Λ şi S.

Cînd $\Lambda \neq 0$, $\Lambda + \Sigma$ ia $2S + 1$ valori la care corespund energii diferite stărilor moleculare : termenul pentru care $\Lambda \neq 0$ se despică într-un multiplet cu $2S + 1$ componente. Pentru $\Lambda = 0$ nu se produce o asemenea despicare : stările Σ, atît timp cît molecula nu roteşte, sînt singleţi. Totuşi, mărimea $2S + 1$ este denumită multiplicitate de stare, indiferent de valoarea numărului cuantic Λ şi dacă are sau nu loc o despicare.

În figura XXII — 5 este ilustrată orientarea vectorilor Λ şi S pentru un termen caracterizat prin numerele cuantice $\Lambda = 2$, $S = 1$. Ca şi pentru atomi, multiplicitatea $2S + 1$ este indicată prin indicele de sus din stînga simbolului stării moleculare. Valoarea sumei $\Lambda + \Sigma$ este consemnată jos în dreapta simbolului. Pentru exemplul considerat în figură rezultă notaţiile : $^3\Delta_3$, $^3\Delta_2$ şi $^3\Delta_1$. Pentru stări singlet ($S = 0$), $\Omega = \Lambda$. Spre exemplu pentru $\Lambda = 1$ rezultă starea $^1\Pi_1$. Cînd $\Lambda = 1$ şi $S = \frac{1}{2}$ rezultă dubleţii $^2\Pi_{1/2}$ şi $^2\Pi_{3/2}$ deoarece $\Omega = \Lambda \pm \frac{1}{2}$. Pentru $\Lambda = 1$ şi $S = 1$, Ω devine egal cu Λ şi $\Lambda \pm 1$; rezultă tripletul $^3\Pi_0$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$. Cînd $S = \frac{3}{2}$, Ω poate lua valorile $\Lambda + \frac{3}{2}$, $\Lambda + \frac{1}{2}$, $\Lambda - \frac{1}{2}$ şi $\Lambda - \frac{3}{2}$. Pentru $\Lambda = 1$, rezultă cuartetul : $^4\Pi_{5/2}$, $^4\Pi_{3/2}$, $^4\Pi_{1/2}$, $^4\Pi_{-1/2}$.

Să considerăm, în continuare, mişcarea unui singur electron în raport cu corpul molecular constînd din două nuclee şi restul electronilor. Făcînd abstracţie de spin, stările staţionare ale electronului pot fi caracterizate prin 3 numere cuantice. Numai unul însă este precis definit pentru toate distanţele dintre cele două nuclee : este analogul numărului cuantic Λ, care se notează prin λ şi reprezintă numărul cuantic al *componentei momentului orbital λ al electronului* faţă de axa internucleară a cărei valoare este $\lambda \frac{h}{2\pi}$.

Numărul cuantic λ poate lua valorile 0, 1, 2, 3..., iar electronii corespunzători sînt numiți electroni σ, π, δ, φ,.... Cînd $\lambda \neq 0$, electronul se învîrtește în jurul axei nucleului.

Celelalte două numere cuantice pot fi definite numai aproximativ, după distanța dintre nuclee. Pentru distanțe internucleare mici, numerele cuantice n și l sînt încă aproximativ definite. Momentul orbital l al electronului execută o precesie, cu componenta $m_l \frac{h}{2\pi}$ pe direcția cîmpului.

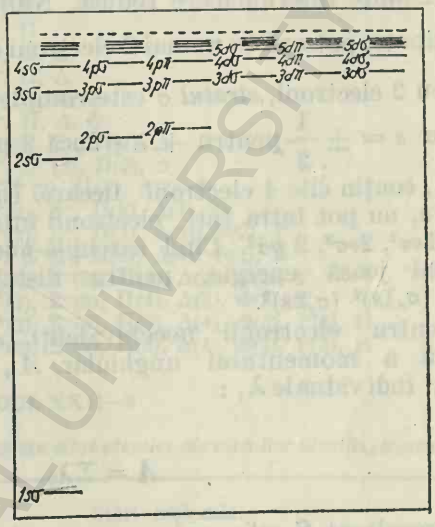


Fig. XXII—6.—Diagrama nivelelor de energie pentru un electron.

Stări cu numere cuantice m_l diferite au energii diferite. Numărul cuantic m_l este numărul cuantic λ introdus mai înainte. Pentru o valoare dată numărului l, el poate lua valorile:

$$\lambda = l, l-1, l-2, \ldots 0. \qquad \text{(XXII, 2—6)}$$

Stările pentru care $\lambda \neq 0$ sînt dublu degenerate deoarece la aceeași valoare λ corespund pentru m_l două valori egale, una pozitivă, alta negativă.

Dacă cele două nuclee au *aceeași sarcină*, stările electronului sînt numite pare (g) sau impare (u) după cum funcțiile proprii rămîn neschimbate sau își schimbă semnul printr-o reflexie la origine. Stările electronului sînt atunci reprezentate prin simbolurile σ_g, σ_u, π_g, π_u.....

Diagrama nivelelor de energie pentru un electron, cînd distanța internucleară este mică, este dată în figura XXII—6. Valorile celor 3 numere cuantice sînt date prin simboluri ca $2s\sigma$, $3p\sigma$..., în care numărul dă valoare n, litera romană dă valoare numărului cuantic l iar litera greacă dă valoarea componentei λ. Ținînd seamă de restricțiile la care sînt supuse numerele cuantice l și λ rezultă, spre exemplu, pentru $n = 2$, stările: $3s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$; pentru $n = 3$, rezultă 6 stări: $3s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$, $3d\pi$, $3d\delta$.

Cînd cei doi atomi A, B care formează molecula sînt la distanţă internucleară foarte mare, numerele cuantice n, l pe care electronul le are într-unul din atomi sînt precedate de valoarea numărului cuantic λ: $\sigma 1s$, $\sigma 2p$, $\pi 2p$... Uneori se indică şi atomul de la care provine electronul: $\sigma 1s_A$, $\pi 2p_B$... Cînd cele două nuclee au sarcini egale, se utilizează simbolurile: $\sigma_g 1s$, $\pi_u 2p$...

Electronii dintr-o moleculă care au aceleaşi numere cuantice, cu excepţia numerelor cuantice de spin se numesc *electroni echivalenţi*. Pentru aplicarea principiului lui Pauli la molecule să considerăm cazul unei distanţe internucleare reduse. Numerele cuantice n, l fiind atunci determinate, pot exista numai 2 electroni cu $\lambda=0$: pentru care $s = \pm \frac{1}{2}$. Deci, cu 2 electroni, *stratul* σ este complet. Cînd $\lambda \neq 0$, vom avea 2 electroni cu $s = \pm \frac{1}{2}$ pentru $+\lambda$ şi încă 2 pentru $-\lambda$: straturile complete π, δ..., conţin cîte 4 electroni fiecare. Într-un sistem cu 6 electroni, spre exemplu, nu pot intra toţi electronii într-un singur strat ci se formează stările $1s\sigma^2$, $2s\sigma^2$, $2p\sigma^2$. Cînd sarcinile nucleare sînt egale, configuraţia de cea mai joasă energie, pentru distanţe internucleare mari, este $(\sigma_g 1s)^2\ (\sigma_u 1s)^2\ (\sigma_g 2s)^2$.

Pentru electronii neechivalenţi, componenta după axa internucleară a momentului unghiular, Λ, este egală cu suma componentelor individuale λ_i:

$$\Lambda = \Sigma \lambda_i \qquad \text{(XXII, 2—7)}$$

Spinul rezultant S este egal cu suma spinilor individuali s_i:

$$S = \Sigma s_i \qquad \text{(XXII, 2—8)}$$

Vectorii din aceste două egalităţi avînd toţi direcţia axei internucleare, însumarea se reduce la o adunare algebrică. Spre exemplu, pentru o configuraţie $\sigma\pi$ avem $\Lambda = 1$ iar $S = 1, 0$. Rezultă stările $^3\Pi$ şi $^1\Pi$.

O importanţă deosebită prezintă corelaţia dintre stările atomice şi stările electronice ale moleculelor rezultate. Pentru molecule biatomice, regulile de corelaţie au fost deduse de Wigner şi Witmer [1] utilizînd metoda teoriei grupurilor. În tabloul XXII—2 redăm aceste reguli de corelaţie pentru cazul cînd cei doi atomi sînt diferiţi.

De menţionat că după Wigner şi Witmer, Σ^+ rezultă cînd suma $L_1 + L_2 + \Sigma l_{i_1} + \Sigma l_{i_2}$ este pară şi Σ^- cînd această sumă este impară.

Deoarece atomii sînt aici identici, paritatea termenilor atomici nu este importantă şi nu a mai fost consemnată.

Cînd rezultă mai multe stări de acelaşi fel, numărul acestora a fost scris în paranteză, după simbolul care redă starea moleculară.

---

[1] E. Wigner, E. E. Witmer, *Z. Physik.*, **51**, 859 (1928); G. Herzberg, op. cit., p. 318—321.

TABLOUL XXII—2

Stările electronice moleculare rezultate din stări date ale atomilor separați
Atomi diferiți

Stările atomilor separați	Stările moleculare
$S_g + S_g$ sau $S_u + S_u$	Σ^+
$S_g + S_u$	Σ^-
$S_g + P_g$ sau $S_u + P_u$	Σ^-, Π
$S_g + P_u$ sau $S_u + P_g$	Σ^+, Π
$S_g + D_g$ sau $S_u + D_u$	Σ^+, Π, Δ
$S_g + D_u$ sau $S_u + D_g$	Σ^-, Π, Δ
$S_g + F_g$ sau $S_u + F_u$	Σ^-, Π, Δ, Φ
$S_g + F_u$ sau $S_u + F_g$	Σ^+, Π, Δ, Φ
$P_g + P_g$ sau $P_u + P_u$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(2)$, Δ
$P_g + P_u$	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(2)$, Δ
$P_g + D_g$ sau $P_u + D_u$	$\Sigma^+\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
$P_g + D_u$ sau $P_u + D_g$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(3)$, $\Delta(2)$, Φ
$P_g + F_g$ sau $P_u + F_u$	$\Sigma^+(2)$, Σ^-, $\Pi(3)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$P_g + F_u$ sau $P_u + F_g$	Σ^+, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(3)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + D_g$ sau $D_u + D_u$	$\Sigma^+(3)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + D_u$	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(3)$, $\Pi(4)$, $\Delta(3)$, $\Phi(2)$, Γ
$D_g + F_g$ sau $D_u + F_u$	$\Sigma^+(2)$, $\Sigma^-(3)$, $\Pi(5)$, $\Delta(4)$, $\Phi(3)$, $\Gamma(2)$, H
$D_g + F_u$ sau $D_u + F_g$	$\Sigma^+(3)$, $\Sigma^-(2)$, $\Pi(5)$, $\Delta(4)$, $\Phi(3)$, $\Gamma(2)$, H

TABLOUL XXII—3

Stările electronice moleculare rezultate din stări identice ale atomilor identici, separați

Stări ale atomilor separați	Stări moleculare
$^1S + {}^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + {}^2S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$
$^3S + {}^3S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$
$^4S + {}^4S$	$^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$, $^7\Sigma_u^+$
$^1P + {}^1P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^-$, $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$
$^2P + {}^2P$	$^1\Sigma_g^+(2)$, $^1\Sigma_u^-$ $^1\Pi_g$, $^1\Pi_u$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_u^+(2)$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Pi_g$, $^3\Pi_u$ $^3\Delta_u$
$^3P + {}^3P$	Singleți și tripleți ca la $^2P + {}^2P$; în plus $^5\Sigma_g(2)$, $^5\Sigma_u^-$, $^5\Pi_g$, $^5\Pi_u$, $^5\Delta_g$
$^1D + {}^1D$	$^1\Sigma_g^+(3)$, $^1\Sigma_u^-(2)$, $^1\Pi_g(2)$, $^1\Pi_u(2)$, $^1\Delta_g(2)$, $^1\Delta_u$, $^1\Phi_g$, $^1\Phi_u$, $^1\Gamma_g$
$^2D + {}^2D$	Singleți ca la $^1D + {}^1D$; în plus $^3\Sigma_u^+(3)$, $^3\Sigma_g^-(2)$ $^3\Pi_u(2)$, $^3\Pi_g(2)$, $^3\Delta_u(2)$, $^3\Delta_g$, $^3\Phi_u$, $^3\Phi_3$, $^3\Gamma_u$
$^3D + {}^3D$	Singleți ca și pentru $^1D + {}^1D$, tripleți ca la $^2D + {}^2D$ și cvinteți asemănători singleților.

O corelație care merită o atenție deosebită este cea existentă între configurația electronilor și starea electronică a moleculelor. Pentru electroni neechivalenți această corelație este dată[1] în tabloul XXII — 4.

[1] F. HUND, *Z. Physik*, 63, 719 (1930); G. HERZBERG, op. cit., p. 335.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cifra din paranteză indică numărul stărilor de tipul arătat iar indicele r, multipleți normali.

În cazul unui singur electron π, spre exemplu, $\Lambda=1$ și $S=\frac{1}{2}$; rezultă starea $^2\Pi$, ca și în tablou. Pentru o configurație $\pi\sigma$, numărul cuantic Λ poate lua valorile 3 sau 1. Ținînd seamă de numărul cuantic de spin care poate fi 1 sau 0, rezultă stările $^3\Phi$, $^1\Phi$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ așa cum găsim și în tablou. La configurația π, π corespunde $\Lambda = 2$ și $\Lambda = 0$. În primul caz rezultă stări Δ, în al doilea caz stări Σ. Acestea se scindează în Σ^+ și Σ^-. Cum $S = 0$ sau 1, rezultă stările : $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta$ care se regăsesc în tabloul XXII — 4.

TABLOUL XXII—4

Configurația electronilor și stările electronice moleculare. Electroni neechivalenți

Configurația	Starea electronică
σ	$^2\Sigma^+$
π	$^2\Pi_r$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi$, $^3\Pi_r$
$\sigma\sigma$	$^1\Delta$, $^3\Delta_r$
$\pi\pi$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, Σ^-, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^3\Delta_r$
$\pi\sigma$	$^1\Pi$, $^1\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi_r$
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$, $^1\Gamma$, $^3\Gamma_r$
$\sigma\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^2\Sigma^+$, $^4\Sigma^+$
$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi$, $^2\Pi$, $^4\Pi_r$
$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Delta$, $^2\Delta$, $^4\Delta_r$
$\sigma\pi\pi$	$^2\Sigma^+$ (2), $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$(2), $^4\Sigma^-$, $^2\Delta$(2), $^4\Delta_r$
$\sigma\pi\sigma$	$^2\Pi$(8), $^4\Pi$, $^2\Phi$(2), $^4\Phi_r$
$\pi\pi\pi$	$^2\Pi$(6), $^4\Pi$(3), $^2\Phi$(2), $^4\Phi_r$
$\pi\pi\sigma$	$^2\Sigma^+$(2), $^4\Sigma^+$, $^2\Sigma^-$(2), $^4\Sigma^-$, $^2\Delta$(4), $^4\Delta$(2), $^2\Gamma$(2), $^4\Gamma_r$

Corelația dintre configurațiile de electroni echivalenți și stările moleculare corespunzătoare este redată [1] în tabloul XXII — 5. Spre exemplu, pentru 3 electroni π echivalenți (π^3) suma $\Sigma\lambda_i$ poate fi egală cu 1 sau -1 adică $\Lambda = 1$. Cum, potrivit principiului lui Pauli doi din electroni au spin antiparalel, $S = \frac{1}{2}$. Rezultă astfel numai starea $^2\Pi$. O configurație de 4 electroni π (π^4) formează un strat complet. În consecință $\Lambda = 0$, $S = 0$. Rezultă numai starea $^1\Sigma$. La aceeași stare conduc și configurațiile σ^2 și δ^4 care formează de asemenea straturi complete. Indicele la unele stări din tablou indică multipleți răsturnați.

Legăturile mijlocite de electroni se deosebesc după natura electronilor de legătură. Astfel, legătura mijlocită de 2 electroni σ, este numită ea însăși legătură σ ; se notează prin simbolul σ^2. Legătura mijlocită de 2 electroni π este o legătură π ; se notează prin π^2. Criteriul acoperirii maxime a funcțiilor

[1] G. Herzberg, op. cit., p. 336.

de undă, definit mai înainte, sugerează că o legătură π este mai slabă decît o legătură σ și deci mai reactivă în procesele chimice.

Legătura σ este o legătură $s - s$ și rezultă din asocierea a doi electroni de valență, s. Așa este legătura din molecula H_2.

Cînd însă la formarea legăturilor contribuie electroni s și electroni p, se pune problema naturii legăturilor care pot rezulta. Să examinăm mai întîi legătura $s-p$. Să presupunem, în acest scop, că unul din atomi (spre exemplu atomul b) aduce la formarea legăturii un electron p, căruia revenindu-i un număr cuantic $l = 1$, numărul cuantic m ia valorile 1, 0, — 1. Funcția proprie corespunzătoare poate fi scrisă sub forma:

$$\psi_p = r f(r)\, Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \qquad \text{(XXII, 2 — 9)}$$

Ținînd seamă[1] de expresia funcțiilor sferice $Y_{l,m}$ care corespund numărului cuantic $l = 1$ și de relația dintre coordonatele sferice (r, ϑ, φ) și coordonatele cartesiene (x, y, z), rezultă:

$$Y_{1,0} = \cos\vartheta = \frac{z}{r},\quad Y_{1,+1} = \sin\vartheta\cos\varphi = \frac{x}{r},\quad Y_{1,-1} = \sin\vartheta\sin\varphi = \frac{y}{r}.$$

Funcția ψ_p este triplu degenerată, revenindu-i formele:

$$\xi_b = x_b f(r_b),\quad \eta_b = y_b f(r_b),\quad \zeta_b = z_b f(r_b), \qquad \text{(XXII, 2—10)}$$

mărimile prevăzute cu indicele b referindu-se la electronul p provenit de la atomul b. Electronul s avînd $l = 0$, $m = 0$, atomul al doilea (atomul a) de la care el provine se află pe axa OZ. Se pune acum întrebarea care din cele trei funcții (XXII, 2—10) se combină cu funcția $\psi_a(r_a)$ a electronului s din atomul a?

Să formăm integralele de schimb:

$$\int \overset{*}{\psi}_a u\, \xi_b\, d\tau,\quad \int \overset{*}{\psi}_a u\, \eta_b\, d\tau,\quad \int \overset{*}{\psi}_a u\, \zeta_b\, d\tau,$$

în care u este energia de perturbație. Cum aceasta nu depinde de φ, la integrare în raport cu φ, intervin numai termeni $\int_0^{2\pi} \left.\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\right\} \varphi\, d\varphi$ care sînt egali cu zero. Primele două integrale sînt deci nule.

Integrala $\int \overset{*}{\psi}_a u\, \zeta_b\, d\tau$ este însă diferită de zero deoarece funcția ζ_b este ca și ψ_a, independentă de φ. Rezultă astfel o legătură pentru care ambii electroni au $m = 0$, adică o legătură σ.

[1] Apendice VI.

Să considerăm acum şi cazul cînd ambii atomi contribuie cu electronul p. Integrala $\int \overset{*}{\psi}_a u \zeta_b \, d\tau$ este diferită de zero şi independentă de φ: de-a lungul axei internucleare se formează o legătură σ. Tot diferite de zero sînt şi integralele $\int \xi_a u \xi_b \, d\tau$ şi $\int \eta_a u \eta_b \, d\tau$. Ele corespund la două legături π cărora revenindu-le aceeaşi energie, sînt degenerate. Dacă fiecare din cei 2 atomi aduc cîte 3 electroni la formarea unei molecule, se constituie o legătură $\sigma\pi\pi$. Integrala $\int \xi_a u \eta_b \, d\tau$ este nulă din cauza factorului $\int_0^{2\pi} \cos\varphi \sin\varphi \, d\varphi$ care este egal cu zero. Nule sînt de asemenea integralele: $\int \xi_a u \zeta_b \, d\tau, \int \eta_a u \zeta_b \, d\tau$.

TABLOUL XXII—5

Corelaţia dintre electroni echivalenţi şi stări moleculare

Configuraţia electronică	Stările moleculare
σ^2	$^1\Sigma^+$
π^2	$^1\Sigma^+ \, ^3\Sigma^-, \, ^1\Delta$
π^3	$^2\Pi_i$
π^4	$^1\Sigma^+$
δ^2	$^1\Sigma^+, \, ^3\Sigma^-, \, \Gamma$
δ^3	$^2\Delta_i$
δ^4	$^1\Sigma^+$

Cînd atomii se apropie pentru a forma combinaţii, este firesc să presupunem că dintre electronii prezenţi, fiecare va da o contribuţie fie pozitivă, fie negativă sau nulă la constituirea legăturii chimice. Electronii care aduc o contribuţie pozitivă la instituirea legăturii sînt denumiţi *electroni lianţi*; cei ce dau o contribuţie negativă sînt *electroni antilianţi*. Pentru ca o stare moleculară să fie stabilă trebuie ca numărul electronilor lianţi să fie mai mare decît al electronilor antilianţi. Diferenţa dintre numărul perechilor de electroni lianţi şi antilianţi este o măsură a tăriei legăturii. În cadrul metodei orbitalelor moleculare vom reveni cu completări asupra problemelor de corelaţie şi asupra determinării naturii liante sau antiliante a electronilor. Aici să menţionăm numai că în cazul nucleelor cu sarcini egale, electronii σ_g şi δ_g sînt lianţi, în timp ce electronii σ_u şi δ_u sînt antilianţi. Situaţia este inversă pentru electronii π: electronii π_u sînt lianţi iar π_g, antilianţi.

Cînd sarcinile nucleare sînt diferite, aceste consideraţii îşi păstrează valabilitatea atît timp cît diferenţa de sarcină este mică. Cînd această diferenţă este mare, concepţia electronilor lianţi şi antilianţi nu mai poate fi menţinută în forma definită mai sus.

3. APLICAŢII LA MOLECULE BIATOMICE

Molecula de hidrogen rezultă din doi atomi normali de hidrogen, în starea ^2S. Conform regulilor de corelaţie din tabloul XXII — 3, rezultă două stări moleculare $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_i^+$. Ele sînt reprezentate şi în figura XXII—2. Starea de singlet $^1\Sigma_g^+$ este cea stabilă; starea de triplet $^3\Sigma_i^+$ este nestabilă. Legătura dintre atomii de hidrogen este o legătură σ aşa cum rezultă şi din tabloul XXII — 5. Ambilor electroni le revine astfel starea $1s \, \sigma_g (= \sigma_g \, 1s)$. Conform principiului lui Pauli, cei doi electroni trebuie să aibă atunci spin antiparalel. Cînd cei doi electroni au spin paralel ei urmează să se afle în stări (orbitale) diferite. Dacă în atomii separaţi ambii sînt în starea $1s$,

această cerință este îndeplinită pentru starea $(1s\,\sigma_g)\,(1s\sigma_u)^3\Sigma_u^+$. În acest caz, un electron (σ_g) este liant iar celălalt (σ_u) este antiliant. În consecință nu se formează legătură.

Doi atomi normali de heliu, la mari distanțe internucleare, au configurația $(\sigma_g\,1s)^2\,(\sigma_u\,1s)^2$, adică o pereche de electroni lianți și una de electroni antilianți. O moleculă stabilă de heliu nu se poate deci forma, în perfect acord cu experiența. Apropiind însă un atom normal de heliu de unul excitat, cum ar fi He $(1s^2)$ + He $(1s\,2s)$, se poate obține o moleculă stabilă dacă electronul excitat este liant. Această cerință este îndeplinită, spre exemplu de configurația $(\sigma_g 1s)^2\,(\sigma_u 1s)\,(\sigma_g 2s)$, care conține 3 electroni lianți și numai un electron antiliant. Un mare număr de astfel de molecule de He_2 au fost observate în tuburi de descărcare electrică [1].

În vaporii metalelor alcaline se găsesc moleculele biatomice homeonucleare Li_2, Na_2 ..., în care ca și în molecula de H_2, atomii sînt ținuți prin legături σ. În stare fundamentală, molecula Li_2 are configurația electronică $K\,K\,(\sigma_g 2s)^2$, $^1\Sigma_g^+$, în care K reprezintă stratul electronic K din atomul de litiu. Au fost puse în evidență și cîteva configurații electronice, corespunzătoare unor stări excitate.

Energia de disociație a moleculei Li_2 este de 1,03 eV, de peste 4 ori mai mică decît a moleculei H_2. Pentru celelalte elemente alcaline ea este încă mai mică și cuprinsă între 0,73 eV (molecula Na_2) și 0,45 eV (molecula Cs_2) [2].

În stare fundamentală configurațiile electronice ale moleculelor biatomice Be_2, Ca_2 ..., ar conține grupările $(\sigma_g ns)^2\,(\sigma_u ns)^2\ ^1\Sigma_g^+$, n fiind numărul cuantic principal. Conținînd 2 electroni lianți (σ_g) și doi antilianți (σ_u), asemenea molecule nu pot exista și nici n-au fost observate.

Alte molecule biatomice, formate de celelalte elemente din grupa a II-a a sistemului periodic, au energii de disociație foarte mici, cuprinse între 0,25 eV (pentru Zn_2) și 0,06 eV (pentru Hg_2). Sînt deci sisteme nestabile care se disociază ușor în atomii constituenți.

Atomul de bor avînd configurația electronică $K(2s^2)\,(2p)$, molecula B_2 conține configurația π^2. Conform corelației din tabloul (XXII —5), la această configurație corespund stările $^3\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$ și $^1\Delta$, cărora le revine configurația electronică $K\,K\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^2\,(\pi_u\,2p)^2$. Conținînd 4 electroni lianți ($2\,\sigma_g$ și $2\pi_u$) și 2 antilianți (σ_u) molecula B_2 este stabilă și a fost pusă în evidență prin metode spectroscopice. Starea sa excitată provine de la configurația $K\,K\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)\,(\sigma_g\,2p)\,(\pi_u\,2p)^2$.

Potrivit datelor spectrale, starea fundamentală a moleculei C_2 este $^3\Pi_u$ la care corespunde configurația electronică $K\,K\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^2\,(\pi_u\,2p)^3\,(\sigma_g\,2p)$. O altă stare a moleculei, $^1\Sigma_g^+$ corespunde configurației electronice $K\,K\,(\sigma_g\,2s)^2\,(\sigma_u\,2s)^2\,(\pi_u\,2p)^4$.

Atomul de azot are configurația electronică $K\,2s^2\,2p^3$ din care fac parte 3 electroni p. La constituirea moleculei de azot se formează o triplă legătură $\sigma\,\pi\pi$. Componenta momentului orbital după axa internucleară Λ este nulă deoarece cele două legături π au momente egale și opuse. Totodată cei doi atomi saturîndu-și reciproc spinul, moleculei îi revine

---

[1] G. Herzberg, op. cit., p. 341.
W. Kauzmann, „Quantum Chemistry", New York, 1957, p. 399.
[2] Vezi tabloul XII—8.

starea $^1\Sigma_g^+$. Configurația electronică corespunzătoare $KK\,(\sigma_g 2s)^2\,(\sigma_u 2s)^2\,(\pi_u 2s)^4\,(\sigma_g 2p)^2$ conține 8 electroni lianți și numai doi electroni antilianți. Este de așteptat o mare stabilitate a moleculei N_2, ceaa ce se și confirmă experimental.

În configurația electronică a atomului de oxigen $K\,2s^2\,2p^4$, doi din cei 4 electroni p au spin antiparalel deoarece starea sa fundamentală este ^3P. Pentru a forma molecula O_2, fiecare atom contribuie deci cu 2 electroni p. În O_2 se constituie astfel o dublă legătură $\sigma\pi$. Luînd axa internucleară în direcția OZ, legătura σ rezultă prin combinarea funcțiilor ζ_a, ζ_b (vezi § XXII, 2).

La starea fundamentală a moleculei de oxigen corespunde configurația electronică $KK\,(\sigma_g 2s)^2\,(\sigma_u 2s)^3\,(\sigma_g 2p)^2\,(\pi_u 2p)^4\,(\pi_g 2p)^2$ pentru care sînt posibile stările $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g^-$ și $^1\Delta_g$. Oxigenul fiind paramagnetic, starea stabilă este $^3\Sigma_g^-$ în care cei doi electroni au spin paralel: $S = 1$. Faptul nu este în contradicție cu principiul lui Pauli. Într-adevăr, reprezentînd funcția de undă a unuia din electronii lianți din moleculă prin expresia:

$$\psi(1) = \text{const.}\ [\xi_a(1) + \xi_b(1)],$$

nu este necesar ca funcția corespunzătoare a celuilalt electron să fie

$$\psi(2) = \text{const.}\ [\xi_a(2) + \xi_b(2)]$$

ci poate să aibă, spre exemplu, forma:

$$\psi(2) = \text{const.}\ [\eta_a(2) + \eta_b(2)].$$

Deoarece funcțiile de coordonate pot diferi între ele, nu este necesar ca cei doi electroni lianți să aibă spin antiparalel.

Din configurația electronică de mai sus rezultă că molecula de oxigen avînd 8 electroni lianți și 4 antilianți este mai puțin stabilă decît molecula de azot care are un plus de 6 electroni lianți.

În moleculele F_2, Cl_2, ... 2 electroni $2p$, $3p$, ... formează o legătură σ. Configurația electronică stabilă pentru F_2 fiind $KK\,(\sigma_g 2s)^2\,(\sigma_u 2s)^2\,(\sigma_g 2p)^2\,(\pi_u 2p)^4\,(\pi_g 2p)^4$, molecula se află în starea $^1\Sigma_g^+$, în acord cu datele experimentale. Avînd numai 2 electroni lianți mai mult decît antilianți energia de legătură este mai mică decît la moleculele N_2 și O_2[1].

Configurațiile electronice ale moleculelor biatomice *heteronucleare* sînt foarte asemănătoare cu ale celor homeonucleare atît timp cît diferența de sarcină dintre nuclee este mică. Această condiție este îndeplinită de moleculele CO, NO, CN, BN. În aceste cazuri, condițiile privitoare la tăria legăturilor își păstrează valabilitatea deși caracterul liant și antiliant al electronilor nu mai este determinat cu precizie, deoarece proprietatea de simetrie $g - u$ este acum definită doar aproximativ.

[1]) Compară datele din tablourile XII—8 și XII—10.

Molecula CO este isosteră cu molecula N_2. Așa cum rezultă din tabloul XXII — 6, proprietățile acestor sisteme sînt foarte asemănătoare [1]). Ca și în molecula N_2, o triplă legătură $\sigma\pi\pi$, $:C:::O:$ trebuie să se găsească și în CO. În stare fundamentală molecula CO are 10 electroni din care 8 lianți și 2 antilianți ca și molecula N_2: $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$.

TABLOUL XXII—6

Proprietățile moleculare ale oxidului de carbon CO și azotului N_2

Proprietatea	CO	N_2
Temperatura de fuziune	66	63
,, ,, fierbere } în °K	85	78
,, critică	133	127
Presiunea critică, în atmosfere	35	33
Viscozitatea la 0°C, în $cm^{-1}\cdot g\cdot s^{-1}$	$1{,}63\cdot10^{-4}$	$1{,}66\cdot10^{-4}$
Momentul de dipol, în Debye	0,10	0,00
Distanța internucleară, în Å	1,15	1,10
Energia de disociație, $kcal\cdot mol^{-1}$	238	208

Proprietățile legăturii CO se modifică profund cînd se trece la atomul de carbon tetravalent și două din valențele carbonului sînt astfel întrebuințate. În acest caz se formează o legătură dublă $\rangle C = O$, care se întîlnește în aldehide și cetone. Energia de legătură este acum mai mică iar momentul de dipol, considerabil mai mare : circa 2,7 Debye.

Molecula NO, în stare fundamentală are configurația de O_2^+: $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)$, $^2\Pi_g$. Din cauza unui electron antiliant $\pi_g\, 2p$ în plus, legătura NO este ceva mai slabă decît legătura CO, în concordanță cu experiența.

Sistemul CN are configurația N_2^+, CO^+, cu 9 electroni : $K\,K\,(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)$, $^2\Sigma_g^+$, din care 7 electroni sînt lianți.

4. MOLECULE BIATOMICE HETERONUCLEARE

Reprezentanții cei mai instructivi din această clasă sînt hidrurile metalice și acizii hidracizi. La formarea hidrurii de litiu, spre exemplu, atomii separați de litiu și hidrogen se găsesc în stări S_g. Potrivit datelor din tabloul XXII — 2 molecula rezultată LiH, se află în starea $^1\Sigma_g^+$, căreia îi corespunde configurația electronică $K\,(2s\sigma)^2$. Stări excitate se obțin cînd un electron $2s\sigma$ este adus la un nivel superior. Stările electronice ale celorlalte hidruri sînt asemănătoare cu deosebirea că numărul cuantic principal variază corespunzător [2]).

Configurația electronică a moleculei CH este $K\,(2\,s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)$ căreia îi corespunde starea $^2\Pi$, așa cum arată experiența. Configurație

[1]) H. G. Grimm, H. Wolff, ,,Handbuch der Physyk", 24, I, 1933, p. 968.
[2]) A se vedea G. Herzberg, op. cit., p. 341.

electronică similară are SiH, în care însă numărul cuantic principal este egal cu 3.

Molecula NH reprezintă un exemplu deosebit de interesant. Atomul normal de hidrogen se află în starea ^2S_g iar atomul de N într-una din stările ^4S_u, ^2P_u, ^2D_u, fiecare cu configurația $1s^2$, $2s^2$, $2p^3$. Sînt astfel de considerat combinările $^2S_g + {}^4S_u$, $^2S_g + {}^2P_u$ și $^2S_g + {}^2D_u$. Prima duce la stările $^3\Sigma^-$ și $^5\Sigma^-$. Potrivit indicațiilor din tabloul XXII — 4, starea fundamentală este $^3\Sigma^-$. Starea $^5\Sigma^-$ este nestabilă.

Procesul $^2S_g + {}^2P_u$ duce la stările $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$ și $^3\Pi$ și în plus la starea $^1\Sigma^+$. Numai ultima stare este stabilă. Ea are configurația $K(2s\sigma)^2\ (2p\pi)^4$, ceea ce s-a demonstrat experimental.

De la $^2S_g + {}^2D_u$ derivă stări Σ^-, Π, Δ. Numai stările $^1\Pi$ și $^3\Pi$ sînt stabile. Ele corespund la configurația $K(2s\sigma)^2\ (2p\sigma)\ (2p\,\pi)^3$; au fost observate experimental.

În cazul hidracizilor trebuie să se țină seamă de caracterul parțial ionic al legăturii. La formarea legăturii covalente din HCl — spre exemplu — electronul neîmperecheat din cei 5 electroni p ai clorului se asociază cu electronul $1s$ al atomului de hidrogen rezultînd o legătură σ. Starea fundamentală a moleculei de HCl este $^1\Sigma^+$, cu configurația electronică $K\,L\,(3s\sigma)^2\,(3\,p\,\sigma)^2\,(3p\,\pi)^4$. La fel se constituie legătura în ceilalți hidracizi.

Într-o moleculă heteronucleară A B de tipul moleculei de HCl, trebuie să considerăm, ca urmare a diferenței dintre electronegativitățile atomilor constituenți, trei structuri : A—B, A^-B^+, A^+B^-. Prima reprezintă o legătură covalentă, căreia îi corespunde funcția de undă $\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)$. Celelalte două structuri sînt ionice și le corespund respectiv funcțiile de undă $\psi_A(1)\,\psi_A(2)$ și $\psi_B(1)\,\psi_B(2)$. Funcția de undă ψ a sistemului rezultă dintr-o combinație liniară a acestor funcții :

$$\psi = c_1\,[\psi_A(1)\,\psi_B(2) + \psi_A(2)\,\psi_B(1)] + c_2\psi_A(1)\,\psi_A(2) + c_3\,\psi_B(1)\,\psi_B(2). \qquad \text{(XXII, 4—1)}$$

Cele 3 constante c_1, c_2, c_3 se aleg astfel ca energia sistemului să ia o valoare minimă. În practică se procedează la o nouă simplificare. Dacă A este atomul mai electronegativ, atunci șansa ca ambii electroni să aparțină atomului B este neglijabilă și termenul în c_3 poate fi omis. Însemnînd prin $\psi_{cov.}$ și $\psi_{ion.}$ funcțiile de undă normalizate pentru structurile covalentă și ionică, ecuația precedentă devine :

$$\psi = \psi_{cov.} + \lambda\psi_{ion.}, \qquad \text{(XXII, 4—2)}$$

unde λ este o constantă a cărei valoare determină asimetria de sarcină, adică caracterul parțial polar — gradul de ionicitate — al legăturii. Ecuația (XXII, 4—2) este identică cu (XXII, 1—38) utilizată la studiul moleculei de H_2. Deoarece posibilitatea de a găsi un electron în unitatea de volum din structura covalentă este $\psi^2_{cov.}$ iar în structura ionică $\lambda^2\psi^2_{ion.}$, raportul dintre ponderea părții covalente și a părții ionice din moleculă este $1 : \lambda^2$.

Din cauza numărului mare de interacții electronice, inclusiv cele ce provin de la straturile interioare, care trebuie incluse, valoarea con-

stantei λ nu poate fi evaluată prin metode teoretice directe. Pot fi aplicate însă, în acest scop, următoarele metode cu caracter empiric sau de aproximație:

— determinarea constantei λ din momente de dipol,

— stabilirea unei scări a electronegativității elementelor din care să se poată deduce constanta λ,

— dezvoltarea de reguli prin care să se poată calcula aproximativ toate elementele din determinantul secular al ecuației (XXII, 4—2) și apoi să se deducă atît energia cît și constanta λ.

Metoda cea mai simplă de apreciere a ionicității unei legături se bazează pe cunoașterea momentului său de dipol. Spre exemplu în HCl, momentul de dipol μ este 1,03 Debye ($1{,}03 \cdot 10^{-18}$ unit. C.G.S.) ceea ce corespunde unei sarcini a nucleelor de $\pm$ 0,17e. Conform ecuației (XXII, 4—2), cînd sarcina este nulă, legătura este pur covalentă iar cînd aceasta este $\pm$ 1,0 e, legătura este pur (100%) ionică. În exemplul considerat, caracterul ionic este 17%. Cum fracțiunea din legătura căreia îi revine caracter ionic este $\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$ rezultă:

$$\text{Caracter ionic, în procente} = 100\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}. \quad \text{(XXII, 4—3)}$$

Cunoscînd caracterul ionic, în procente, se poate deduce, din (XXII,4 —3) constanta λ.

În tabloul XXII — 7 sînt date valorile constantei și datele din care ele rezultă.

TABLOUL XXII—7

Caracterul ionic, în procente și constantele λ din hidracizi

Molecula	μ Debye	R Å	μ eR	Caracter ionic %	λ
HF	1,91	0,92	0,43	43	0,86
HCl	1,03	1,27	0,17	17	0,45
HBr	0,78	1,41	0,11	11	0,36
HI	0,38	1,61	0,05	5	0,23

În § XII, 3 s-a introdus ca măsură a ionicității unei legături A — B diferența de energie Δ, definită prin relația:

$$\Delta = D(\text{A} - \text{B}) - \frac{1}{2}[D(\text{A} - \text{A}) - D(\text{B} - \text{B})], \qquad \text{(XII, 3—1)}$$

D(A — B), D(A — A) și D(B — B) fiind energiile de disociere ale moleculelor consemnate în paranteze. Cu ajutorul ecuațiilor (XII, 3—2) sau (XII, 3—3) se poate calcula diferența $|x_A - x_B|$ dintre electronegativitățile x_A și x_B ale celor două elemente A, B. În tabloul XII — 8 sînt date valorile electronegativităților individuale ale elementelor, după Pauling.

Ecuaţiile (XII, 3—4) sau (XII, 3—5) permit evaluarea proporţiei ionice dintr-o legătură în funcţie de diferenţa $|x_A - x_B|$ dintre electronegativităţi. În tabloul XII—9 este dată direct proporţia ionică, în procente, dintr-o legătură, în funcţie de diferenţa $|x_A - x_B|$, proporţie evaluată cu ajutorul ecuaţiei (XII, 3—4). Introducînd proporţiile ionice ale diverselor legături în ecuaţia (XXII, 4—3) se pot deduce şi pe această cale valorile constantei λ.

În tabloul XXII—8 este dat caracterul ionic, în procente pentru cei 4 hidracizi XH, evaluat cu ajutorul datelor din tablourile XII—8 şi XII—9 şi constanta λ dedusă din ecuaţia (XXII, 4—3).

TABLOUL XXII—8

Caracterul ionic, în procente şi constanta λ (deduse din electronegativităţi)

Molecula	$\lvert x_X - x_H \rvert$	Caracter ionic %	λ
HF	2,0	63	0,87
HCl	1,0	22	0,53
HBr	0,8	15	0,34
HI	0,5	6	0,25

TABLOUL XXII—9

Momentele de dipol şi diferenţa dintre electronegativităţi

	HF	HCl	HBr	HI
$x_A - x_B$	2,0	1,0	0,8	0,5
μ (Debye)	1,91	1,03	0,78	0,38

Valorile constantei λ din cele două tablouri concordă satisfăcător între ele deşi procentele caracterului ionic determinat după cele două metode diferă sensibil pentru acelaşi hidracid. Rezultate apropiate se obţin, utilizînd pentru evaluarea proporţiei ionice ecuaţia (XII, 3—5) care pentru caracterul ionic exprimat în procente devine :

Proporţia ionică, în procente $= 16\ |x_A - x_B| + 3{,}5\ |x_A - x_B|^2$.

În încheiere să semnalăm egalitatea dintre momentul de dipol μ (în Debye) al legăturii şi diferenţa $|x_A - x_B|$ dintre electronegativităţi[1]). Această egalitate este pusă în evidenţă în tabloul XXII—9. Diferenţele $x_A - x_B$ au fost calculate cu ajutorul datelor din tabloul XII — 8. Pentru electronegativitatea hidrogenului s-a luat valoarea 2,0.

5. MOLECULE POLIATOMICE

Molecula de apă H_2O reprezintă un exemplu simplu de moleculă poliatomică. Atomul de oxigen are configuraţia electronică $1s^2\,2s^2\,2p^4$. Starea sa fundamentală fiind ^3P, doi electroni p au spin antiparalel. Rămîn 2 electroni de valenţă cărora le revin funcţiile de undă ψ_{2p_x} şi ψ_{2p_y}. Pentru a descrie legăturile de valenţă din molecula de apă, se pot scrie, după metoda lui Heitler şi London, expresiile :

$$\left.\begin{aligned}\psi_{2p_x}(1)\,\psi_H(2) + \psi_{2p_x}(2)\,\psi_H(1)\\ \psi_{2p_y}(1)\,\psi_H(2) + \psi_{2p_y}(2)\,\psi_H(1)\end{aligned}\right\}, \qquad \text{(XXII, 5—1)}$$

[1]) C.A. Coulson, op. cit., p. 134.

ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y} fiind orbitalele p corespunzătoare ale atomului de oxigen iar ψ_H orbitala atomului de hidrogen. Ținînd seamă de rezultatele obținute la studiul moleculei H_2, energia uneia din legăturile O — H este determinată în cea mai mare măsură prin integrala de schimb (de permutare) în raport cu ψ_{2p_x}, ψ_H, spre exemplu. Integrala de schimb este însă proporțională cu integrala de acoperire dintre ψ_{2p_x} și ψ_H. Cum ψ_{2p_x} are valoare maximă de-a lungul axei OX, integrala de acoperire și integrala de schimb vor avea valori maxime cînd atomul de hidrogen se află pe axa OX, adică energia de legătură este maximă cînd legătura este localizată și dirijată după axa OX.

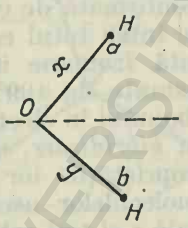


Fig. XXII—7. — Molecula de apă.

Argumente asemănătoare conduc la concluzia că a doua legătură O — H ese orientată după axa OY, axele internucleare ale celor două legături formînd astfel un unghi drept: fig. XXII — 7. Din cauza repulsiei dintre protoni, unghiul dintre cele două direcții de valență O — H este ceva mai mare (104°,5) decît unghiul drept. Ideea valențelor localizate dirijate, așa cum decurge din considerațiile simple de aici, stă la baza stereochimiei. De menționat că cele două legături O — H din H_2O sînt legături σ.

În mod asemănător se tratează formarea moleculei de amoniac NH_3. În stare fundamentală atomul de azot are configurația electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$. Termenul nivelului său minim fiind ^4S, cei trei electroni p au spin paralel. Cele trei orbitale ale electronilor de valență ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}, ψ_{2p_z} au valori maxime de-a lungul axelor $O\,X$, $O\,Y$, $O\,Z$. De aici tendința atomului de azot de a forma trei legături localizate σ care fac între ele unghiuri drepte. Molecula de NH_3 ar constitui deci o piramidă triunghiulară în care unghiurile H — N — H sînt egale cu 90°. Valoarea experimentală este 108°: între cei trei protoni se exercită puternice forțe de repulsie.

Descrierea legăturilor de valență ale atomului de carbon din combinațiile sale organice (hidrocarburi, alcooli, derivați halogenați, ...) reclamă introducerea unei noi noțiuni: formarea electronilor (orbitalelor) de valență prin *hibridizarea* electronilor (orbitalelor) din stări diferite. Astfel, stării fundamentale ^3P a atomului de carbon îi revine configurația electronică $1s^2\,2s^2\,sp^2$. Avînd numai cei 2 electroni p neîmperecheați, ne-am aștepta ca atomul de carbon să fie bivalent. În realitate, în imensa majoritate a combinațiilor sale, el este tetravalent, ceea ce implică participarea a 4 electroni cu spin paralel la formarea legăturilor sale de valență. Pentru a îndeplini această cerință atomul de carbon trebuia să fie adus în starea ^5S, la configurația electronică $1s^2\,2s\,2p^3$ prin ridicarea unui electron $2s$ la nivelul $2p$. Atît din date experimentale cît și din evaluări teoretice rezultă că pentru trecerea atomului de carbon din starea fundamentală

^3P în starea ^5S este necesară o energie de 4,2 eV. Această energie este supracompensată prin energia degajată la formarea a două noi legături covalente în combinațiile sale organice tetravalente (circa 7 eV).

În urma hibridizării, atomul de carbon posedă următoarele 4 orbitale de valență: ψ_{2s}, ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}, ψ_{2p_z} din care 3 sînt de tip p iar a patra de tip s. Prin această diferențiere ne-am aștepta ca atomul de carbon să formeze trei legături de valență de un fel și a patra de alt fel, deoarece orbitalele p sînt direcționale pe cînd orbitala s este lipsită de caracter direcțional. De asemenea, legăturile $p - p$ ar trebui să formeze între ele unghiuri de 90° iar legăturile $s - p$, unghiuri diferite. Nici una din aceste cerințe nu este confirmată de experiență. În molecule ca CH_4 cele 4 valențe se dovedesc întru totul echivalente, moleculele de forma CX_3Y, CX_2Y_2 nu prezintă izomerie iar legăturile atomului de carbon fac între ele unghiuri constante de 109°28′. Împărțirea categorică a electronilor și orbitalelor carbonului în electroni și orbitale atomice s și p trebuie deci abandonată. Prin *hibridizare*, electronii și orbitalele corespunzătoare își uniformizează proprietățile lor esențiale și capătă un caracter *mixt*.

În cazul moleculelor asemănătoare metanului CH_4, hibridizarea implicînd o orbitală s și trei orbitale p este numită hibridizare sp^3. Mai jos vor fi considerate și alte forme de hibridizare.

Cele 4 orbitale ale atomului de carbon sînt date de ecuațiile (XXII, 2—2) care, renunțînd la factorul constant, devin:

$$\psi_{2s} = 1 \qquad \psi_{2p_y} = \sqrt{3} \sin\vartheta \sin\varphi, \tag{XXII, 5—2}$$

$$\psi_{2p_x} = \sqrt{3} \sin\vartheta \cos\varphi, \quad \psi_{2p_z} = \sqrt{3} \cos\vartheta.$$

Nu este necesar să ne limităm la aceste orbitale particulare de valență ci vom prefera combinațiile lor liniare, ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, cărora le vom pune condiția să fie normalizate, ortogonale între ele și să mijlocească o legătură cît mai puternică. Pentru orbitalele primare din (XII, 5—2) Pauling[1]) a egalat cu 1 forța de legătură a orbitalei ψ_{2s} și cu $\sqrt{3}$ forța de legătură a fiecăreia din orbitalele ψ_{2p_x} ψ_{2p_y}, ψ_{2p_z}. Aceste cifre reprezintă valorile maxime ale părților unghiulare din funcțiile de undă corespunzătoare.

Din combinațiile liniare ale orbitalelor simple rezultă orbitalele de valență ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= a_1\psi_{2s} + b_1\psi_{2p_x} + c_1\psi_{2p_y} + d_1\psi_{2p_z} \\
\psi_2 &= a_2\psi_{2s} + b_2\psi_{2p_x} + c_2\psi_{2p_y} + d_2\psi_{2p_z} \\
\psi_3 &= a_3\psi_{2s} + b_3\psi_{2p_x} + c_3\psi_{2p_y} + d_3\psi_{2p_z} \\
\psi_4 &= a_4\psi_{2s} + b_4\psi_{2p_x} + c_4\psi_{2p_y} + d_4\psi_{2p_z}
\end{aligned}\right\}. \tag{XXII, 5—3}$$

Să considerăm acum prima orbitală ψ_1. Valorile coeficienților urmînd să satisfacă condiția de normalizare, rezultă:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1. \tag{XXII, 5—4}$$

[1]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).

Direcția în spațiu în care această orbitală are valoarea maximă este arbitrară. O vom alege de-a lungul diagonalei (1,1,1) a unui cub în al cărui centru se află atomul de carbon și ale cărui laturi sînt paralele ca axele OX, OY, OZ, așa cum se poate vedea din figura XXII — 8. Această alegere impune egalitatea coeficienților b, c, d și deci:

$$\psi_1 = a_1 \psi_{2s} + b_1 (\psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}). \qquad \text{(XXII, 5—5)}$$

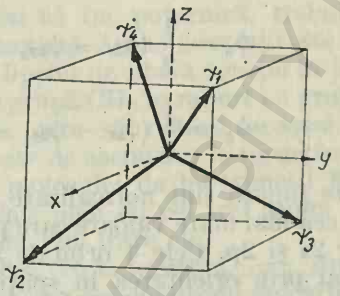


Fig. XXII—8. — Orientarea tetraedrică a hibrizilor sp^3.

Din condiția de normalizare (XXII, 4—4) se obține:

$$a_1^2 + 3b_1^2 = 1. \qquad \text{(XXII, 5—6)}$$

Pentru direcția diagonalei (1, 1, 1) avem:

$$\sin \varphi = \cos \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}, \cos \vartheta = \frac{1}{\sqrt{3}}, \sin \vartheta = \frac{\sqrt{2}}{3},$$

de unde rezultă pentru această direcție:

$$\psi_{2p_x} = \psi_{2p_y} = \psi_{2p_z} = 1. \qquad \text{(XXII, 5—7)}$$

Tăria legăturii formată de ψ_1 este astfel $(a_1 + 3b_1)$ sau, ținînd seamă de condiția de normalizare (XXII, 5—6), $(a_1 + \sqrt{3}\sqrt{1 - a_1^2})$. Condiție ca tăria legăturii să fie maximă ne dă relația:

$$\frac{d}{da_1}(a_1 + \sqrt{3}\sqrt{1 - a_1^2}) = 0$$

deci $a_1 = \frac{1}{2}$. Din condiția (XXII, 5—5) rezultă: $b_1 = \frac{1}{2}$. Orbitala de valență ia astfel forma:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}). \qquad \text{(XXII, 5—8)}$$

Această orbitală de valență are valoarea maximă care se poate obține prin combinarea liniară a unei orbitale $2s$ cu orbitale $2p$. Așa cum rezultă din prima relație din (XXII, 5—2) și din (XXII, 5—7), valoarea maximă a orbitalei ψ_1 este 2.

BUJIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Extinzînd consideraţiile precedente la celelalte orbitale, se obţine sistemul:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z}) \\
\psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\
\psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} + \psi_{2p_y} - \psi_{2p_z}) \\
\psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2p_x} - \psi_{2p_y} + \psi_{2p_z})
\end{aligned}\right\} \quad \text{(XXII, 5—9)}$$

Toate aceste funcţii sînt normalizate şi ortogonale între ele; fiecare are valoarea 2, cea mai mare valoare care poate rezulta din combinarea liniară a funcţiilor $2s$ şi $2p$. Cele 4 orbitale de valenţă sînt deci echivalente şi diferă numai prin orientarea în spaţiu: ele sînt respectiv orientate în direcţiile (1, 1, 1), (1, — 1,—1), (—1, 1, —1) şi (—1, —1, 1) dintr-un cub (fig. XXII — 8), adică spre vîrfurile unui tetraedru regulat în al cărui centru se găseşte atomul de carbon. Este exact aranjamentul adoptat de stereochimie pentru molecula CH_4 şi pentru alte molecule organice saturate. Orbitalele $\psi_1 \ldots \psi_4$ fiind orientate spre vîrfurile unui tetraedru, hibridizarea sp^3 se mai numeşte şi hibridizare tetraedrică sau *tetragonală*.

Nu numai hibridizarea tetragonală este importantă pentru compuşii carbonului ci şi hibridizările *trigonală* şi *digonală* (numită de asemenea diagonală).

În hibridizarea trigonală sau sp^2, una din orbitalele primare (ψ_{2p_z} spre exemplu) rămîne neschimbată iar combinarea se face între orbitalele ψ_{2s}, ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}. În acest fel se poate reprezenta dubla legătură carbon-carbon din etilene. Se formează 3 orbitale de legătură echivalente ψ_1, ψ_2, ψ_3 care au valori maxime în planul OX, OY şi fac între ele unghiuri de 120°. Se poate arăta [1] că alegînd o legătură în direcţia OX, aceste orbitale de legătură sînt date de ecuaţiile:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\psi_{2p_x} \\
\psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y} \\
\psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y}
\end{aligned}\right\} \quad \text{(XXII, 5—10)}$$

A patra orbitală de legătură a carbonului, $\psi_4 = \psi_{2p_z}$.

---

[1] H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 227.
H. Hartmann, „Theorie der chemischen Bindung", Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1954, p. 163.

Cu ajutorul primelor 3 orbitale de legătură se pot constitui două legături C — H și o legătură simplă C — C. Cu a 4-a orbitală a atomului de carbon și orbitala corespunzătoare a celuilalt atom de carbon se mai poate forma încă o legătură carbon-carbon. Pe cînd însă primele trei sînt legături σ, aceasta din urmă este legătură π. În etilenă se formează astfel 6 legături în total, dintre care 4 legături σ între atomii de carbon și hidrogen și o dublă legătură $\sigma\,\pi$ între cei doi atomi de carbon, în perfect acord cu formula $H_2C = CH_2$.

Pentru ca legătura carbon-carbon să fie puternică, trebuie ca orbitalele ψ_{2p_z} să prezinte o acoperire maximă. Această cerință este îndeplinită cînd întreaga moleculă este plană și lipsită de liberă rotație în jurul dublei legături. Într-adevăr, pentru a roti o grupă CH_2 în raport cu grupa similară din moleculă este necesară energia care să reducă această acoperire.

Hibridizare trigonală se întîlnește de asemenea la formarea moleculelor BF, BCl_3 și BBr_3 precum și a moleculei de bortrimetil $B(CH_3)_3$. În bortrimetil, borul se găsește în același plan cu cei trei atomi de carbon, legăturile B — C formînd unghiuri de 120° între ele.

Hibridizarea diagonală *sp* explică tripla legătură $\sigma\pi\pi$ din acetilenă. Orbitalele ψ_{2s} formează o legătură σ între cei doi atomi de carbon; orbitalele ψ_{2p_x} formează legături σ cu 2 atomi de hidrogen iar ψ_{2p_y}, ψ_{2p_z} de la fiecare atom se împerechează pentru cele două legături π. Rezultă astfel molecula HC ≡ CH.

Hibridizarea diagonală apare la dihalogenurile MeX_2 ale zincului, cadmiului și mercurului. Cele două legături Me — X din aceste molecule sînt echivalente și îndreptate în direcții opuse.

Deoarece în legăturile π, orbitalele ψ_{2p} prezintă o acoperire mai mică decît în legăturile σ, este de așteptat ca legăturile π să fie mai slabe decît legăturile σ. Din această cauză dubla legătură C = C este mai slabă decît dublul legăturii simple C — C, iar tripla legătură C ≡ C mai slabă decît triplul acesteia. Datele din tablourile XII — 6 și XII — 10 confirmă aceste prevederi: energia de legătură C — C este 83,1 kcal, a legăturii C = C, 147 kcal iar a legăturii C ≡ C numai 194 kcal.

Să consemnăm, în încheiere, cîteva reguli care decurg din extinderea rezultatelor de mai înainte. Atomii cu un electron de valență *s* pot forma numai legături σ. Electronii *p* pot forma atît legături σ cît și legături π, dar numai o legătură σ într-o direcție. Într-un plan pot lua loc numai două legături σ. În urma hibridizării, se pot forma două legături σ cu aceeași direcție și trei legături σ într-un plan dar nu mai mult de 4 legături σ în spațiu.

6. MOLECULE COMPLEXE. REZONANȚĂ

Pentru tratarea cuanto-mecanică a moleculelor cu mulți electroni a fost dezvoltată așa-numita aproximație a funcțiilor de spin. Pentru schițarea teoriei să considerăm un sistem format din *n* atomi, fiecare atom dispunînd de un electron de valență. Pentru simplificare vom utiliza din nou funcții proprii monoelectronice. Fie $a(x, y, z)$, $b(x, y, z)$ ... $n(x, y, z)$ orbitalele atomilor și (x_i, y_i, z_i) coordonatele electronului *i*. Pentru prescurtare, să însemnăm prin a (1) b(2) c(3) ... $n(n)$ funcțiile proprii

ale celor n electroni, în care însă nu figurează spinul. În această notație $a(1)$ reprezintă $a(x_1, y_1, z_1) \ldots n(n)$, $n(x_n, y_n, z_n)$. Funcțiile obținute prin permutarea numerelor 1, 2, ... n reprezintă de asemenea funcții proprii. Pentru a obține funcții proprii complete, fiecare din funcțiile proprii precedente trebuie multiplicată cu funcții de tipul $\alpha(1)$, $\alpha(2)$, $\beta(3) \ldots \alpha(n)$. Potrivit principiului lui Pauli sînt permise numai funcțiile antisimetrice la interschimbarea electronilor. Funcțiile proprii complete sînt prin urmare combinațiile liniare:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} (a\ \alpha)_1 & (b\ \alpha)_1 & (c\ \beta)_1 & \ldots & (n\ \alpha)_1 \\ (a\ \alpha)_2 & (b\ \alpha)_2 & (c\ \beta)_2 & \ldots & (n\ \alpha)_2 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ (a\ \alpha)_n & (b\ \alpha)_n & (c\ \beta)_n & \ldots & (n\ \alpha)_n \end{vmatrix}, \quad \text{(XXII, 6 — 1)}$$

în care $(a\ \alpha)_1 = a(1)\ \alpha(1) \ldots$ Deoarece în fiecare coloană poate figura fie α fie β, există 2^n asemenea determinanți.

Energia sistemului este dată de ecuația seculară:

$$|H_{ij} - S_{ij}\, E| = 0\,, \qquad \text{(XXII, 6 — 2)}$$

unde:

$$H_{ij} = \int \overset{*}{\varphi}_i\, \mathrm{H}\, \varphi_j\, \mathrm{d}\tau,\quad S_{ij} = \int \overset{*}{\varphi}_i\, \varphi_j \mathrm{d}\tau. \qquad \text{(XXII, 6 — 3)}$$

Pentru o problemă a n electroni, ecuația seculară este de gradul 2^n și problema poate fi tratată numai desfăcînd determinantul secular într-un produs de determinanți de ordin inferior. În problemele atomice, acest rezultat se obține cu ajutorul operatorilor M^2, M_z, S^2, S_z, comutabili cu hamiltonianul. Lipsind acum simetria sferică, operatorii M^2 și M_z nu mai păstrează această proprietate. Neglijînd interacțiile dintre spini, rămîn comutabili cu hamiltonianul numai operatorii S^2 și S_z. Se poate demonstra [1] că atunci cînd $S_z = 0$, numărul funcțiilor proprii este dat de relația:

$$\frac{n!}{2^{\frac{n}{2}} \left[\frac{n}{2}\right]!}. \qquad \text{(XXII, 6 — 4)}$$

Astfel, pentru $n = 6$ acest număr este egal cu 20. Deoarece cînd $\varphi_i \neq \varphi_j$ rezultă $H_{ij} = S_{ij} = 0$, o considerabilă simplificare se produce în ecuația seculară. Altă simplificare rezultă din combinarea liniară a funcțiilor proprii ale operatorului S^2 și S_z.

Să împărțim acum cei n atomi în perechi (a, b) $(c, d) \ldots$ și să presupunem că fiecare pereche se găsește la distanță mare de toate celelalte perechi. Sistemul va prezenta stabilitate maximă dacă între atomii a, b va

[1] H. HARTMANN, op. cit., p. 81.

exista o legătură, între c, d o alta, ... Pentru aceasta, electronii de legătură trebuie să aibă spin antiparalel, adică $S_z = 0$: moleculele sînt în stare singlet. Este singurul caz pe care-l vom lua în considerare.

Spre exemplu, următoarele 6 funcții proprii se vor obține pentru $n = 4$, cînd $S_z = 0$: Să formăm combinațiile liniare de funcții φ, care corespund la o legătură între a și b. Pentru

	a	b	c	d	
φ_1	α	α	β	β	
φ_2	α	β	α	β	
φ_3	β	α	α	β	(XXII, 6 — 5)
φ_4	α	β	β	α	
φ_5	β	α	β	α	
φ_6	β	β	α	α	

aceasta este suficient ca a și b să aibă spin opus, ceea ce limitează alegerea la funcțiile

$$\varphi_2,\ \varphi_3,\ \varphi_4,\ \varphi_5.$$

Se obține combinația :

$$\psi_{ab,cd} = a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 + a_4\varphi_4 + a_5\varphi_5. \qquad \text{(XXII, 6 —6)}$$

Permutînd spinul între a și b funcția $\varphi_{ab,cd}$ trebuie să-și schimbe semnul, deoarece funcția asociată cu o legătură trebuie să fie antisimetrică în raport cu electronii de legătură. Rezultă astfel :

$$\psi_{ab,cd} = -a_2\varphi_3 - a_3\varphi_2 - a_4\varphi_5 - a_5\varphi_4. \qquad \text{(XXII, 6 —7)}$$

Efectuînd aceeași operație cu spinul atomilor c, d se obține :

$$\psi_{ab,cd} = -a_2\varphi_4 - a_3\varphi_5 - a_4\varphi_2 - a_5\varphi_3. \qquad \text{(XXII, 6 —7')}$$

Aceste ecuații sînt compatibile atunci cînd :

$$a_2 = a_5,\ a_3 = a_4 = -a_2.$$

Pentru legăturile $a - b$, $c - d$ rezultă astfel *funcția de legătură* :

$$\psi_{ab,cd} = \varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5. \qquad \text{(XXII, 6 —7'')}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În același mod se găsesc funcțiile de legătură :

$$\psi_{ad,bc} = \varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_5 + \varphi_6, \qquad \text{(XXII, 6 —8)}$$

$$\psi_{ac,bd} = \varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6. \qquad \text{(XXII, 6 —9)}$$

Aceste legături sînt reprezentate în figura XXII — 9. Numărul lor concordă cu cel dat de relația (XXII, 6 —4). Pentru stări singlet funcțiile proprii de legătură pot fi deci reprezentate prin funcții de forma :

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i. \qquad \text{(XXII, 6 —10)}$$

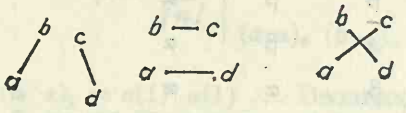


Fig. XXII—9. — Structuri pentru $n = 4$.

Dar nu toate funcțiile date de această expresie sînt liniar independente. Numărul acestora este dat de relația [1] :

$$\frac{n!}{\left[\frac{n}{2}\right]!\left[\frac{n}{2}+1\right]!} \qquad \text{(XXII, 6 —11)}$$

În exemplul considerat ($n = 4$) numărul funcțiilor liniar independente se reduce de la trei la două. A treia este o combinație a primelor două.

Alegerea funcțiilor liniar independente este facilitată de următoarea regulă stabilită de Rumer [2] : Pe un cerc se ia un număr de puncte egal cu numărul atomilor din moleculă și se așează într-o ordine convenabilă care nu este necesar să corespundă ordinii în care atomii se găsesc în moleculă. Punctele sînt apoi unite două cîte două dar fără ca liniile să se intersecteze. Operația este repetată în toate modurile posibile. Se obține prin acest procedeu un set de așa-numite *structuri canonice*. Funcțiile asociate cu aceste structuri sînt liniar independente și pot deci aproxima funcțiile de legătură.

Avantajul acestei metode (numită adesea mesomerică) constă în faptul că numărul structurilor (canonice) este mult mai redus decît numărul stărilor de spin. Astfel în exemplul de sus, pentru $n = 4$ există șase stări de spin și numai două structuri canonice.

Benzenul reprezintă un exemplu deosebit de instructiv. Molecula sa este plană, în care atomii de carbon sînt așezați la vîrfurile unui hexagon regulat. Legăturile C —C —C și C —C —H formează unghiuri egale cu 120°. Alegînd planul XOY ca plan al moleculei, trei electroni ai atomului de

[1] H. Hartmann, op. cit., p. 82.
R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 113.
[2] G. Rumer, *Gött. Nachr.*, 1932, p. 377.

carbon 2 s, 2 p_x și 2 p_y vor contribui la formarea celor 3 legături σ: C—H—C.
|
C

Rămîne să considerăm legăturile formate de electronii 2 p_z. Este o problemă a 6 atomi cu 6 electroni. Conform relațiilor (XXII, 6—4) și (XXII, 6—11) rezultă 20 de stări de spin dar numai 5 structuri canonice. Însemnînd cu a, b, c, d, e, f atomii de carbon și aplicînd construcția grafică a lui Rumer se obțin cele 5 structuri canonice din figura XXII—10.

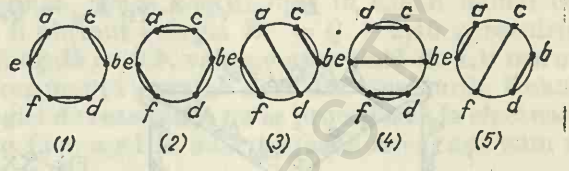


Fig. XXII—10. — Structurile canonice ale benzenului.

Pentru soluționarea completă a problemei considerate ar urma să deducem din ecuația seculară expresia energiei sistemelor moleculare cu mulți electroni. Nu vom trata această problemă [1] ci vom reda rezultatele care se obțin pentru sisteme cu 4 și 6 electroni.

Energia sistemelor cu 4 electroni este dată de expresia :

$$E = Q - \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha-\beta)^2 + (\beta-\gamma)^2 + (\gamma-\alpha)^2]}, \quad \text{(XXII, 6—12)}$$

în care Q este energia coulombiană :

$$Q = \int a\,b\,c\,d\,\mathrm{H}\,a\,b\,c\,d\,\mathrm{d}\tau,$$

a, b, c, d fiind funcțiile monoelectronice corespunzătoare; α, β, γ sînt integrale de schimb :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 = (ab) + (cd) = \int abcd\ \mathrm{H}\ bacd\ \mathrm{d}\tau + \int abcd\ \mathrm{H}\ abdc\ \mathrm{d}\tau,$$

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 = (ad) + (bc) = \int abcd\ \mathrm{H}\ dabc\ \mathrm{d}\tau + \int abcd\ \mathrm{H}\ cabd\ \mathrm{d}\tau,$$

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 = (ac) + (bd) = \int abcd\ \mathrm{H}\ cabd\ \mathrm{d}\tau + \int abcd\ \mathrm{H}\ adbc\ \mathrm{d}\tau.$$

Expresia (XXII, 6—12) a fost dedusă prima dată de London [2].

Îndepărtînd la infinit electronii c, d, ecuația (XXII, 6—12) se reduce la expresia :

$$E_{ab} = Q_{ab} + \alpha_1, \quad \text{(XXII, 6—13)}$$

---

[1] Pentru tratarea problemei : H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 240.
[2] F. London, *Z. Electrochem.*, 35, 352 (1929).

E_{ab}, Q_{ab}, α_1 fiind energiile perechii de electroni care formează legătura $a - b$. Să presupunem că cei 4 atomi A, B, C, D ale căror orbitale sînt a, b, c, d, pot forma molecule biatomice : AB, CD, AD, BC, AC, BD. Energiile E_{ab}, E_{cd}, E_{ad}, E_{bc}, E_{ac}, E_{bd} pot fi determinate în funcţie de distanţele interatomice cu ajutorul ecuaţiei lui Morse. Urmînd şi pentru celelalte legături procedeul aplicat la legătura ab, se obţin relaţiile :

$$E_{cd} = Q_{cd} + \alpha_2,\ E_{ad} = Q_{ad} + \beta_1,\ E_{bc} = Q_{bc} + \beta_2,$$
$$E_{ac} = Q_{ac} + \gamma_1,\ E_{bd} = Q_{bd} + \gamma_2. \qquad \text{(XXII, 6—14)}$$

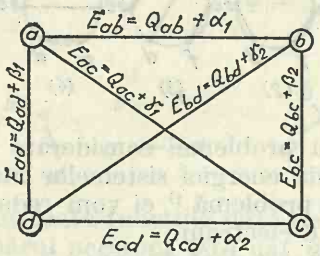


Fig. XXII—11. — Energia coulombiană şi de schimb pentru $n = 4$.

Diagrama din figura XXII — 11 ilustrează grafic acest procedeu. Aproximînd şi rapoartele $\frac{Q_{ab}}{\alpha_1} \ldots \frac{Q_{bd}}{\gamma_2}$, ajungem pentru fiecare din grupele de relaţii :

$$E_{ab} = Q_{ab} + \alpha_1, \frac{Q_{ab}}{\alpha_1} = r,$$

la cîte un sistem de două ecuaţii, cu două necunoscute, din care se pot evalua energiile $Q_{ab} \ldots Q_{bd}$ şi $\alpha_1 \ldots \gamma_2$. Energia coulombiană Q din (XXII, 6—12) se obţine formînd suma :

$$Q = Q_{ab} + Q_{cd} + Q_{ad} + Q_{be} + Q_{ac} + Q_{bd}. \qquad \text{(XXII, 6—15)}$$

La tratarea moleculei de hidrogen după metoda lui Heitler şi London, unde integralele coulombiană şi de schimb pot fi efectuate, se găseşte că, din energia totală de legătură, o proporţie de 10 — 15% este energia coulombiană. Practic se ia 14% din energia de legătură pentru partea coulombiană : $r = 0{,}14\ E_{ab} \ldots$.

Ecuaţiile (XXII, 6—12) — XXII, 6—15) stau la baza aşa-numitei metode „semiempirice" de evaluare a energiei de legătură, introdusă de Eyring. Metoda va fi pusă în valoare cu deosebit succes în teoria proceselor din cinetica chimică.

În figura XXII—10 sînt date cele 5 structuri canonice ale benzenului. Primele două sînt structuri Kekulé iar ultimele trei sînt structuri Dewar. Spunem că molecula este constituită din cele 5 structuri în *„rezonanţă"*. Fiecare structură este reprezentată prin cîte o funcţie proprie de undă.

Energia moleculei de benzen în stare fundamentală este dată de expresia aproximativă :

$$E = Q + 2{,}6\ \alpha, \qquad \text{(XXII, 6—16)}$$

mărimile Q și α având semnificările cunoscute.Dacă am fi presupus că starea fundamentală a benzenului este reprezentată printr-una din structurile Kekulé (prima, spre exemplu, din figura XXII—10) s-ar fi obținut o energie $E' = Q + 1{,}50\ \alpha$. Diferența de 1,10 α dintre energiile E și E' reprezintă *energia de rezonanță*. Dacă s-ar fi luat în calcul numai cele două structuri Kekulé, s-ar fi obținut energia $E'' = Q + 2{,}40\ \alpha$, rezultînd astfel o energie de rezonanță egală cu 0,9, valoare apropiată de 1,1: cea mai mare parte din energia de rezonanță provine deci din structurile Kekulé.

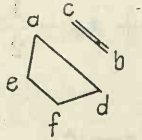
Pentru evaluarea energiei de rezonanță nu se procedează la efectuarea integralei de schimb α ci se face apel la date termochimice, așa cum s-a arătat în § XII, 3.

Pentru construcția elementului de matrice $H_{\varphi\varphi'}$:

$$H_{\varphi\,\varphi'} = \int \varphi\ \mathrm{H}\ \varphi'\ \mathrm{d}\tau, \qquad \text{(XXII, 6—17}$$

provenită de la structurile canonice φ, φ', Pauling [1]) a dat următoarea regulă. Se suprapun structurile canonice φ și φ', Spre exemplu, structurile 1 și 3 din sistemul de șase electroni, cînd se obține figura XXII — 12. Linia care unește doi atomi este dublă cînd are loc suprapunerea unei linii

Fig. XXII—12.—Diagramă de suprapunere.



comune celor două structuri cum este *c b*. Poligoanele care rezultă din suprapunere (cum este *a d e f*) se numesc insule. Acestea includ și poligoanele degenerate cum este *c b*. După Pauling, elementul $H_{\varphi\,\varphi'}$ este dat de ecuația :

$$H_{\varphi\,\varphi'} = \frac{1}{2^{\frac{n}{2}-i}}(Q + \Sigma\, a_{pq}\, \alpha_{pq}), \qquad \text{(XXII, 6—18)}$$

în care i este numărul insulelor, n numărul electronilor iar a_{pq} este egal cu $-\frac{1}{2}$ cînd legăturile p și q aparțin la insule diferite, egal cu $+\frac{1}{2}$ cînd acestea aparțin aceleiași insule și sînt separate printr-un număr impar de linii și egal cu -2 dacă p și q aparțin aceleiași insule dar

[1]) L. Pauling, *J. Chem. Phys.*, **1**, 280 (1933).
R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 114.

sînt separate printr-un număr par de linii; Q și α_{pq} reprezintă ca și mai înainte energia coulombiană și de schimb.

Am considerat mai înainte numai sisteme cu un număr par de electroni (patru, șase). Metoda poate fi extinsă și la sisteme cu număr impar de electroni. Este necesar atunci să se adauge sistemului un electron „fantomă" și un nucleu „fantomă", a căror contribuție este la sfîrșit scăzută. Ca exemplu să considerăm problema a 3 nuclee și 3 electroni, cum ar fi complexul activat H ··· H ··· H format în reacția :

$$H_2 + H \rightarrow H \cdots H \cdots H$$

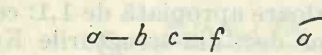


Fig. XXII—13. — Structurile canonice pentru $n=3$.

Structurile canonice sînt date în figura XXII—13, unde f reprezintă nucleul fantomă.

Diagrama de suprapunere (fig. XXII—14) și elementele de matrice se obțin utilizînd regula enunțată mai înainte și egalînd cu zero integralele α_{pq} care conțin nucleul fantomă. Rezultă următoarele expresii :

$$H_{11} = Q + \alpha_{ab} - \frac{1}{2}\alpha_{bc} - \frac{1}{2}\alpha_{ac} \quad \text{(fig. XXII — 14 } a\text{)},$$

$$H_{12} = Q + \alpha_{ab} + \alpha_{bc} - 2\,\alpha_{ac} \quad (\text{ " } \text{ " } \text{ " } b), \quad \text{(XXII,6—19)}$$

$$H_{22} = Q + \alpha_{bc} - \frac{1}{2}\alpha_{ab} - \frac{1}{2}\alpha_{ac} \quad (\text{ " } \text{ " } \text{ " } c).$$

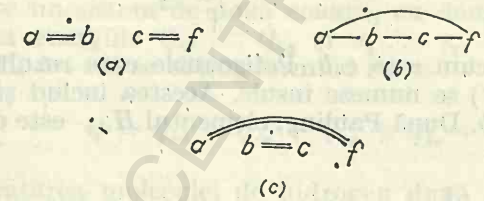


Fig. XXII—14. — Diagrama de suprapunere pentru H_3.

Cum $H_{12} = H_{21}$, expresia acestei din urmă integrale nu a mai fost transcrisă :

Punînd : $X = Q - E$, $\alpha_{ab} = \alpha$, $\alpha_{bc} = \beta$, $\alpha_{ac} = \gamma$ ecuația seculară ia forma :

$$\begin{vmatrix} X + \alpha + \frac{1}{2}(\beta + \gamma) & \frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}\beta - \gamma \\ \frac{1}{2}X + \frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{2}\beta - \gamma & X + \beta - \frac{1}{2}(\alpha + \gamma) \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(XXII, 6—20)}$$

BCUAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dezvoltînd determinantul, rezultă:

$$X^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \alpha\gamma = \frac{1}{2}[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2].$$

Se obțin pentru E, valorile:

$$E = Q \pm \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2]}. \qquad \text{(XXII, 6—21)}$$

Rezultatul este format identic cu (XXII, 6—12) dar integralele de schimb α, β, γ sînt aici diferite. O aplicare își va găsi acest rezultat în „Cinetica chimică".

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIII

METODA ORBITALELOR MOLECULARE

1. GENERALITĂȚI

Metoda orbitalelor moleculare constă în extinderea la studiul moleculelor a principiilor care stau la baza aproximației cîmpului self-constant (S C F, self-constant-field) pentru atomi, prezentată în § XVII, 3. Se presupune deci că într-o moleculă, fiecare electron se mișcă în cîmpul potențial al nucleelor și al celorlalți electroni. Funcțiile de undă ale electronilor din moleculă astfel considerați se numesc *orbitale moleculare* (M O, molecular orbitals). Sînt funcții cu două sau mai multe centre, după numărul nucleelor luate în considerare.

Pentru a schița transpunerea la molecule a modelului cîmpului central să reluăm ecuația lui Schrödinger din primul aliniat al capitolului XXII :

$$\sum \Delta_i \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left[E + \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} - \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{r_{ii'}}\right]\psi = 0$$

sau :

$$\mathrm{H}\,\psi = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\sum \Delta_i - \sum_{ij}\frac{Z_j e^2}{r_{ij}}\right)\psi + \sum_{i \neq i'}\frac{e^2}{r_{ii'}}\psi = E\,\psi,$$

în care E reprezintă numai energia electronilor.

Să definim prin expresia :

$$\mathrm{H}_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta_i - \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(XXIII, 1–1)}$$

operatorul H_i care depinde numai de coordonatele electronului i. În urma acestei notații, hamiltonianul H ia forma :

$$\mathrm{H} = \sum_{i}^{n} \mathrm{H}_i + \sum_{i \neq i'} \frac{e^2}{r_{ii'}},$$

n fiind numărul electronilor din moleculă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se neglijează interacţia dintre electroni, se obţine hamiltonianul simplificat H_s:

$$H_s = \sum_i^n H_i. \qquad \text{(XXIII, 1—2)}$$

Cum interacţia electronilor a fost neglijată,

$$\psi(1, 2, \ldots n) = \psi_1(1)\ \psi_2(2) \ldots \psi_n(n).$$

În consecinţă:

$$H_s(1, 2, \ldots n) = \sum_i H_i\, \psi\,(1, 2, \ldots n) = \sum_i H_i\, \psi_1\,(1)\, \psi_2\,(2) \ \ldots \ \psi_n\,(n) = \qquad \text{(XXIII, 1—3)}$$

$$= E_s\, \psi_1\,(1)\ \psi_2(2) \ldots \psi_n(n),$$

E_s fiind energia sistemului în urma simplificării introduse.

Funcţiile proprii ψ_i ale operatorului H_i satisfac condiţia:

$$H_i\, \psi_i = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2\, m_0}\, \Delta_i - \frac{Z_j\, e^2}{r_{ij}} \right] \psi_i = \varepsilon_i\, \psi_i, \qquad \text{(XXIII, 1—4)}$$

iar suma valorilor proprii ε_i ne dă valoarea proprie E_s a operatorului H_s:

$$E_s = \sum_i \varepsilon_i. \qquad \text{(XXIII, 1—5)}$$

Dată fiind importanţa interacţiei electronilor pentru legătura chimică, această interacţie nu poate fi neglijată. Pentru a o include în funcţia proprie a operatorului H, se admite că fiecare electron se mişcă într-un *cîmp potenţial efectiv*, creat de nuclee şi de ceilalţi electroni din sistem. În această aproximaţie, se poate defini pentru fiecare electron un hamiltonian efectiv:

$$H_i^{\text{eff}} = -\frac{h^2}{8\pi^2\, m_0}\, \Delta_i + V_i^{\text{eff}},\ V_i^{\text{eff}} = -\frac{Z_j\, e^2}{r_{ij}} + V_{i\,\text{elec.}}^{\text{eff}}. \qquad \text{(XXIII, 1—6)}$$

$V_{i\,\text{elec.}}^{\text{eff}}$ reprezintă potenţialul care acţionează asupra electronului i datorat celorlalţi $(n-1)$ electroni.

În urma introducerii hamiltonianului efectiv se poate scrie:

$$H \approx \sum_i H_i^{\text{eff}}. \qquad \text{(XXIII, 1—7)}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcţia proprie ψ poate fi exprimată din nou prin produs de funcţii monoelectronice :

$$H\,\psi(1, 2, \ldots n) \approx \sum_i H_i^{\text{eff.}}\,\psi(1, 2, \ldots n) = \sum_i H_i^{\text{eff.}}\,\psi_1(1)\,\psi_2(2)\ldots$$

$$\ldots\,\psi_n(n) = E'\,\psi_1(1)\,\psi_2(2)\ldots\psi_n(n). \qquad \text{(XXIII, 1—8)}$$

Funcţiile de undă $\psi_i(i)$ sînt funcţii proprii ale operatorului $H_i^{\text{eff.}}$:

$$H_i^{\text{eff.}}\,\psi_i(i) = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2\,m_0}\,\Delta_i - \frac{Z_j\,e^2}{r_{ij}} + V_{i\,\text{elec.}}^{\text{eff.}}\right]\psi_i(i) =$$

$$= \varepsilon_i\,\psi_i(i), \qquad \text{(XXIII, 1—9)}$$

iar suma valorilor proprii ε_i este egală cu E' :

$$E' = \sum_i \varepsilon_i. \qquad \text{(XXIII, 1—10)}$$

Funcţia de undă ψ a moleculei este deci exprimată ca produs de funcţii monoelectronice — *de orbitale:*

$$\psi(1, 2, \ldots n) = \prod_1^n \psi_i(i). \qquad \text{(XXIII, 1—11)}$$

Expresia (XXIII, 1—8) fiind o ecuaţie diferenţială liniară, combinaţiile liniare ale produselor de acest fel formează de asemenea soluţii ale ecuaţiei.

În consideraţiile de mai înainte nu s-a ţinut seama de spin şi de principiul lui Pauli. Pentru completarea rezultatelor să plecăm de la un sistem cu 2 electroni. În acest caz :

$$\psi(1,\ 2) = \psi_1(1)\psi_2(2).$$

De asemenea :

$$\psi(1, 2) = c_1\psi_1(1)\,\psi_2\,(2) + c_2\psi_1(2)\,\psi_2(1). \qquad \text{(XXIII, 1—12)}$$

Alegînd $c_1 = 1$ şi $c_2 = -1$, obţinem :

$$\psi(1, 2) = \psi_1\,(1)\,\psi_2\,(2) - \psi_1\,(2)\,\psi_2\,(1) \qquad \text{(XXIII, 1—12')}$$

sau :

$$\psi(1,\ 2) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix}. \qquad \text{(XXIII, 1—13)}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să presupunem că atît ψ_1 cît și ψ_2 sînt ocupate de cîte un electron cu spin α. Funcția de undă normalizată și dependentă de spin devine :

$$\varphi(1,2) = N \begin{vmatrix} \psi_1(1)\,\alpha(1) & \psi_2(1)\,\alpha(1) \\ \psi_1(2)\,\alpha(2) & \psi_2(2)\,\alpha(2) \end{vmatrix}, \qquad \text{(XXIII, 1—14)}$$

N fiind factorul de normalizare. Pentru determinarea sa formăm integrala :

$$\int \varphi^*(1,2)\,\varphi(1,2)\,d\tau_1\,d\tau_2\,ds_1\,ds_2,$$

unde $d\tau_1$ și $d\tau_2$ au semnificări cunoscute iar ds_1, ds_2 depind de variabilele de spin.

Din ultimele două relații rezultă :

$$N^2 \int [\overset{*}{\psi}_1(1)\,\psi_1(1)\,\overset{*}{\psi}_2(2)\,\psi_2(2) + \overset{*}{\psi}_1(2)\,\psi_1(2)\,\overset{*}{\psi}_2(1)\,\psi_2(1) - \overset{*}{\psi}_1(1)\,\psi_1(2)\,\overset{*}{\psi}_2(2)\,\psi_2(1) -$$

$$- \overset{*}{\psi}_1(2)\,\psi_1(1)\,\overset{*}{\psi}_2(1)\,\psi_2(2)]\,\alpha^2(s_1)\,\alpha^2(s_2)\,d\tau_1\,d\tau_2\,ds_1\,ds_2 = 1.$$

Deoarece :

$$\int \alpha^2(s_1)\,ds_1 = \int \alpha^2(s_2)\,ds_2 = 1,$$

iar ψ_1 și ψ_2 sînt ortogonale și normalizate, obținem :

$$2N^2 = 1, \qquad N = \frac{1}{\sqrt{2}}. \qquad \text{(XXIII, 1—15)}$$

Funcția de undă $\varphi(1, 2)$ devine :

$$\varphi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) \end{vmatrix}; \qquad \text{(XXIII, 1—16)}$$

Funcțiile de undă φ_1, φ_2 depind de coordonate și de spin.

În cazul general al unui sistem cu n electroni, funcția de undă se obține prin generalizarea acestui ultim rezultat. Se obține determinantul lui Slater :

$$\varphi(1, 2, \ldots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\,\varphi_2(1) & \ldots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2)\,\varphi_2(2) & \ldots & \varphi_n(2) \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot & & \\ \varphi_1(n)\,\varphi_2(n) & \ldots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}, \qquad \text{(XXIII, 1—17)}$$

în care funcțiile de undă φ_i sînt spin-orbitale

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcţia de undă $\varphi(1, 2 \ldots n)$ satisface nemijlocit condiţia ca la interschimbarea a doi electroni să-şi schimbe semnul. Într-adevăr, prin această interschimbare se schimbă între ele două linii din determinant, ceea ce schimbă semnul funcţiei φ. Principiul lui Pauli este de asemenea respectat, deoarece doi electroni cu toate numerele cuantice egale (electronii 1,2 spre exemplu) au acelaşi spin-orbitale ($\varphi_1 = \varphi_2$) ceea ce anulează determinantul, care urmează atunci să aibă două coloane identice.

Sub o formă prescurtată, determinantul Slater poate fi redat prin introducerea aşa-numitului operator de antisimetrizare A. Se poate uşor vedea că expresia :

$$A\left[\prod_{i=1}^{n} \varphi_i(i)\right] \equiv \frac{1}{\sqrt{n!}} \Sigma(-1)^p P\left[\prod_{i=1}^{n} \varphi_i(i)\right] \qquad \text{(XXIII, 1—18)}$$

redă sub formă de determinant Slater, funcţia $\varphi(1,2 \ldots n)$. Însumarea în (XXIII, 1—18) trebuie efectuată pentru toate permutările P. Semnul diferitelor produse este atunci pozitiv cînd P este par şi negativ, pentru P impar.

O problemă care se pune în legătură cu metoda orbitalelor moleculare priveşte elaborarea orbitalelor. Deoarece orbitalele moleculare trebuie să ia valori diferite de zero în vecinătatea a 2 sau mai mulţi atomi din moleculă, adică să fie delocalizate în cîmpul mai multor atomi, apare indicat să se formeze orbitalele moleculare din combinaţii liniare de orbitale ale atomilor asupra cărora ele se extind [1]) :

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{N} c_{ir}\psi_r , \qquad \text{(XXIII, 1—19)}$$

r fiind numărul atomilor (centrilor) din moleculă incluşi în orbitala moleculară. În general $2 \leqslant N \leqslant M$, dacă M este numărul atomilor din moleculă. Orbitalele moleculare aproximate cu ajutorul relaţiei (XXIII, 1—19) se numesc orbitale L C A O(L C A O = „ linear combination of atomic orbitals") adică *orbitale moleculare din combinaţii liniare de orbitale atomice.*

Pentru concretizare să considerăm un sistem bicentric, format din atomii a, b la care se extinde orbitala moleculară. În aproximaţia L C A O putem scrie :

$$\varphi = c_a \psi_a + c_b \psi_b, \qquad \text{(XXIII, 1—20)}$$

ψ_a şi ψ_b fiind orbitalele atomice ale celor doi atomi, iar c_a şi c_b, constante. Acestea pot fi determinate prin metoda variaţională. Expresia energiei sistemului fiind :

$$E = \int \psi H \psi \, d\tau \Big/ \int \psi^2 d\tau$$

---

[1]) F. Hund, Z. *Physik*, **51**, 759 (1928); **73**, 1 (1931).
J. E. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.*, **25**, 668 (1929).
R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **41**, 49 (1932).

se obţine, înlocuind funcţia ψ prin valoarea sa din (XXIII, 1—20)

$$E = \frac{c_a^2 \int \psi_a H \psi_a d\tau + 2\, c_a\, c_b \int \psi_a H \psi_b\, d\tau + c_b^2 \int \psi_b H \psi_b\, d\tau}{c_a^2 \int \psi_a^2\, d\tau + 2\, c_a\, c_b \int \psi_a \psi_b\, d\tau + c_b^2 \int \psi_b^2 d\tau}. \qquad \text{(XXIII, 1—21)}$$

Punînd :

$$H_{aa} = \int \psi_a H \psi_a\, d\tau, \qquad H_{bb} = \int \psi_b H \psi_b\, d\tau, \qquad H_{ab} = \int \psi_a H \psi_b\, d\tau;$$

$$S_{aa} = \int \psi_a^2\, d\tau, \quad S_{bb} = \int \psi_b^2\, d\tau, \quad S_{ab} = \int \psi_a \psi_b\, d\tau,$$

ecuaţia precedentă devine :

$$E = \frac{c_a^2\, H_{aa} + 2\, c_a\, c_b\, H_{ab} + c_b^2\, H_{bb}}{c_a^2\, S_{aa} + 2\, c_a\, c_b\, S_{ab} + c_b^2\, S_{bb}}. \qquad \text{(XXIII, 1—22)}$$

Condiţiile care imprimă energiei valoarea minimă :

$$\frac{\partial E}{\partial c_a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_b} = 0$$

conduc la cunoscuta ecuaţie seculară :

$$\begin{aligned} c_a(H_{aa} - E\, S_{aa}) + c_b(H_{ab} - E S_{ab}) &= 0, \\ c_a(H_{ab} - E\, S_{ab}) + c_b(H_{bb} - E\, S_{bb}) &= 0. \end{aligned} \qquad \text{(XXIII, 1—23)}$$

Rezolvînd-o se obţine energia E şi raportul constantelor c_a şi c_b.

Mai avantajos este să se scrie orbitala moleculară ψ sub forma :

$$\psi = N\,(\psi_a + \lambda \psi_b), \qquad \text{(XXIII, 1—24)}$$

unde N este un factor de normalizare. Funcţia ψ fiind normalizată :

$$\int \psi^2\, d\tau = N^2 \int (\psi_a + \lambda\, \psi_b)^2\, d\tau = N^2 \int (\psi_a^2 + 2\lambda\, \psi_a\, \psi_b + \lambda^2\, \psi_b^2)\, d\tau =$$

$$= N^2 (S_{aa} + 2\lambda\, S_{ab} + \lambda^2\, S_{bb}) = 1.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Factorului de normalizare îi revine astfel expresia :

$$N^2 = \frac{1}{S_{aa} + 2\lambda S_{ab} + \lambda^2 S_{bb}}$$

sau, presupunînd că orbitalele atomice ψ_a, ψ_b sînt normalizate :

$$N^2 = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{ab}}. \qquad \text{(XXIII, 1—25)}$$

În multe probleme factorul de normalizare se omite şi orbitala ia forma simplă :

$$\psi = \psi_a + \lambda \psi_b. \qquad \text{(XXIII, 1—26)}$$

Aşa cum s-a remarcat în § XXII, 4, constanta λ este o măsură a polarităţii legăturii. Ea poate lua o valoare cuprinsă între $+\infty$ şi $-\infty$, după natura atomilor care formează molecula.

Pentru a obţine orbitale moleculare avantajoase, orbitalele atomice care se introduc în combinaţiile liniare (XXIII, 1—19) urmează să îndeplinească cîteva importante condiţii, pe care le vom degaja considerînd, în continuare, legătura biatomică dintre atomii a, b. În acest scop să reluăm ecuaţia seculară (XXIII, 1—23) şi să observăm că energiile E_a, E_b asociate orbitalelor ψ_a, ψ_b au respectiv valorile :

$$E_a = H_{aa}, \; E_b = H_{bb}.$$

Cum $\frac{c_2}{c_1} = \lambda$, punînd $H_{ab} = \beta$, $S_{ab} = S$ ($S_{aa} = S_{bb} = 1$), ecuaţia seculară devine :

$$\begin{aligned} (E_a - E) + \lambda(\beta - E S) &= 0, \\ (\beta - E S) + \lambda(E_b - E) &= 0. \end{aligned} \qquad \text{(XXIII, 1—27)}$$

Integralele β şi S au semnificările cunoscute : prima este integrala de schimb, iar cealaltă aşa-numita integrală de acoperire. Eliminînd parametrul λ se obţine ecuaţia :

$$(E - E_a)(E - E_b) - (\beta - ES)^2 = 0, \qquad \text{(XXIII, 1—27')}$$

în care E este energia celei mai bune combinaţii între ψ_a şi ψ_b. Notînd cu $f(E)$ funcţia dată de (XXIII, 1—27') şi reprezentînd-o grafic se obţine, pentru $E_a < E_b$, o parabolă : fig. XXIII — 1. Se vede din figură că din cele două rădăcini ale ecuaţiei (XXIII, 1—27'), rădăcina cea mai mare este mai mare decît E_b iar rădăcina cea mai mică este, la rîndul său, mai mică decît E_a : valorile energiei E pentru $f(E) = 0$ sînt în afara regiunii cuprinsă

între E_a și E_b. Dintre mărimile care figurează în ecuația precedentă, $S < 1$ iar energia de schimb β este mai mică în valoare decît E_a sau E_b. Ținînd seamă de aceste condiții, soluțiile *aproximative* ale ecuației (XXIII, 1—27'), în cazul cînd $E_a \ll E_b$, sînt :

$$E = E_a - \frac{(\beta - E_a S)^2}{E_b - E_a}, \qquad \text{(XXIII, 1—28)}$$

$$E = E_b + \frac{(\beta - E_b S)^2}{E_b - E_a}.$$

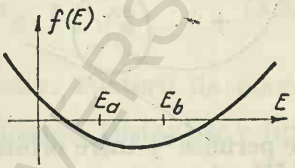


Fig. XXIII—1. — $f(E)$ din (XXIII, 1—27') în funcție de E.

Prima soluție se obține făcînd $E = E_a$ în ecuația (XXIII, 1 — 27') cu excepția termenului $E - E_a$ iar a doua, punînd $E = E_b$, afară de termenul $E - E_b$, cînd s-ar anihila expresia.

Diferența $(E_b - E_a)$ care formează numitorul rapoartelor din (XXIII, 1—28) fiind relativ mare, valorile energiei E diferă foarte puțin de energiile atomilor E_a și E_b și nivelele moleculare au energii care abia dacă diferă de energiile nivelelor atomice. Pe de altă parte, așa cum rezultă (XXIII, 1—26), parametrul λ are valoare redusă în orbitala care corespunde primei soluții din (XXIII, 1—28) : orbitala moleculară nu diferă practic de orbitala atomică ψ_a. În orbitala moleculară care corespunde la cea de a doua soluție, λ are dimpotrivă valoare mare : orbitala moleculară se apropie acum de ψ_b. O combinație efectivă între orbitalele atomice nu poate avea loc atît timp cît $E_a \ll E_b$. De aici condiția : Pentru a forma o orbitală moleculară ψ prin combinarea liniară a orbitalelor atomice ψ_a, ψ_b energiile E_a, E_b asociate acestora trebuie să aibă valori comparabile.

Din examinarea ecuațiilor (XXIII, 1—27) rezultă că atunci cînd orbitalele atomice ψ_a, ψ_b nu se acoperă, $S_{ab} = 0$ ca și β. Energia E este atunci egală fie cu E_a fie cu E_b și o combinare între ψ_a și ψ_b nu are loc. O combinare efectivă între orbitalele atomice ψ_a, ψ_b este posibilă cînd acestea oferă o acoperire cît mai mare cu putință. Această condiție este numită curent „criteriul maximei acoperiri".

Pentru a obține orbitale moleculare din combinații liniare de orbitale atomice, acestea din urmă trebuie să mai prezinte și condiții favorabile *de simetrie*. Dacă, spre exemplu, pentru anumite relații de simetrie, integralele β și S pot fi desfăcute în cîte două părți egale și de semn opus, atunci $S = \beta = 0$, condiția precedentă nu mai este îndeplinită și o combinație liniară efectivă între ψ_a și ψ_b nu mai poate avea loc. O asemenea situație se prezintă cînd ψ_a este orbitală atomică s iar ψ_b orbitală atomică p_z, axa OZ fiind perpendiculară pe axa internucleară a, b. Așa cum ușor se poate

vedea din figura XXIII—2, fiecărui element de volum $d\tau_1$ din integrala $\int \psi_a \psi_b \, d\tau$ îi corespunde un element de volum egal şi de semn contrar $d\tau_2$: integrala $S_{ab} = 0$ şi orbitala s dintr-un atom nu se combină cu orbitala p_x din alt atom. Incompatibilitate de simetrie există de asemenea între orbitala p_z şi orbitalele p_x p_y din atomi diferiţi.

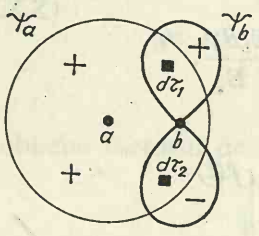


Fig. XXIII—2.—Anularea integralei S_{ab}.

Combinaţiile permise [1]) între orbitale s, p şi cîteva orbitale d sînt redate în tabloul XXIII—1.

TABLOUL XXIII—1

Combinaţii permise de orbitale atomice în metoda L.C.A.O. Axa x este axa internucleară

ψ_a	permise (ψ_b)	interzise (ψ_b)
s	s, p_x, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$	p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
p_x	s, p_x, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$	p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}
p_y	p_y, d_{xy}, d_{xz}	s, p_x, p_z, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$
d_{xy}	p_y, d_{xy}	s, p_x, p_z, d_{yz}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$
d_{yz}	d_{yz}	s, p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$
$d_{x^2-y^2}$	s, p_x, $d_{x^2-y^2}$, $d_{x^2-z^2}$	p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}.

Cînd integrala $\int \psi_a \psi_b d\tau$ este nulă, funcţiile de undă ψ_a, ψ_b sînt ortogonale. Este adesea de cea mai mare importanţă determinarea ortogonalităţii a două funcţii date. Următoarele reguli pot fi utile în acest scop:

— dintre orbitalele de acelaşi tip, p_x este ortogonală cu p_y şi p_z şi fiecare din cele cinci orbitale fundamentale d este ortogonală cu restul;

— dacă ψ_a, ψ_b sînt soluţii exacte ale ecuaţiei undelor, ele sînt în mod necesar ortogonale dacă le corespund energii diferite E_a, E_b.

O altă problemă care se ridică în legătură cu formarea orbitalelor moleculare prin procedeul L C A O priveşte proveniența şi forma orbitalelor atomice. Ca orbitale atomice pot fi utilizate orbitalele hidrogenoide, funcţii atomice de undă Slater sau funcţii Gauss.

[1] C. A. Coulson, op. cit., p. 75.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Foarte frecvent sînt utilizate funcţiile atomice Slater. De aceea le vom considera mai de aproape în cele ce urmează. Funcţiile lui Slater sînt expresii de forma :

$$\psi\,(1s) = N_{1s}\,e^{-cr},\ \psi\,(2s) = N_{2s}\,r e^{-\frac{cr}{2}},\ \psi\,(3s) = N_{3s}\,r^2 e^{-\frac{cr}{3}},$$

$$\psi\,(2p_x) = N_{2p}\,x\,e^{-\frac{cr}{2}},\ \psi\,(3p_x) = N_{3p}\,x\,r\,e^{-\frac{cr}{3}},\ \psi\,(3d_{xy}) = N_{3d}xy\,e^{-\frac{cr}{3}}.$$

(XXIII,1—29)

În general, pentru un număr cuantic n :

$$\psi\,(ns) = r^{\overset{*}{n}-1} e^{-\frac{cr}{\overset{*}{n}}}, \qquad \text{(XXIII, 1—30)}$$

$\overset{*}{n}$ fiind numărul cuantic principal efectiv. Factorii de normalizare sînt astfel aleşi încît $\int \psi^2 d\tau$ să fie egală cu unitatea. Distanţele r fiind măsurate în raze Bohr a_0, următoarele valori adecvate le revin factorilor N :

$$N_{1s} = \left(\frac{c^3}{\pi}\right)^{1/2},\ N_{2s} = \left(\frac{c^5}{96\pi}\right)^{1/2},\ N_{3s} = \left(\frac{2c^7}{5.3^9\pi}\right)^{1/2},\ N_{2p} =$$

$$= \left(\frac{c^5}{32\pi}\right)^{1/2},\ N_{3p} = \left(\frac{2c^7}{5.3^8\pi}\right)^{1/2},\ N_{3d} = \left(\frac{2c^7}{3^8\pi}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XXIII, 1—31)}$$

Constantele c reprezintă sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$, dată de cunoscuta relaţie :

$$\overset{*}{Z} = Z - s_K, \qquad \text{(XXIII, 1—32)}$$

s_K fiind aşa-numita constantă de ecranare. Pentru un electron (orbitală) constanta de ecranare se evaluează după următoarele reguli :

— electronii se împart în grupe : $1s$; $2s$, $2p$; $3s$, $3p$; $3d$; $4s$, $4p$; $4d$; $4f$; $5s$, $5p$;. . .Electronii s şi p din acelaşi strat electronic sînt grupaţi împreună dar electronii d, f formează grupe separate ;

— electronii din straturile exterioare grupei din care face parte electronul considerat nu au nici o contribuţie la valoarea constantei de ecranare ;

— electronii din aceeaşi grupă contribuie fiecare cu 0,35 la valoarea constantei s_K cu excepţia grupei $1s$, unde contribuţia este 0,30 ;

— electronii s, p din grupe interioare vecine contribuie fiecare cu 0,85 iar electronii d, f, cu 1,00. Contribuţia fiecărui electron din grupe mai apropiate de nucleu este 1,00.

Cîteva exemple vor ilustra aceste reguli. În atomul de heliu $Z = 2$ iar cei 2 electroni se află în starea $1s$. Constanta de ecranare este astfel

0,30 iar sarcina efectivă $\overset{*}{Z} = 2 - 0{,}30 = 1{,}70$. Atomul de carbon are $Z = 6$, 2 electroni $1s$ şi 4 electroni $2s$ şi $2p$. Pentru un electron s, constanta de ecranare este 0,30 iar sarcina efectivă $\overset{*}{Z} = 6 - 0{,}30 = 5{,}70$. Pentru un electron $2s$ sau $2p$, constanta $s_K = 3 \times 0{,}35 + 2 \times 0{,}85 = 2{,}75$ iar $\overset{*}{Z} = 6 - 2{,}75 = 3{,}25$.

În funcţie de numărul cuantic principal, numărul cuantic principal efectiv $\overset{*}{n}$ are următoarele valori:

n	1	2	3	4	5	6
$\overset{*}{n}$	1	2	3	3,7	4	4,2

Pentru atomii primelor trei linii din sistemul periodic de clasificare $\overset{*}{n} = n$, ceea ce se oglindeşte şi în orbitalele $\psi\,(ns)$ din (XXIII, 1—29).

Orbitale moleculare se pot obţine de asemenea rezolvînd ecuaţiile Hartree—Fock [1]. Pentru molecule, din cauza lipsei de simetrie centrală, metoda comportă dificultăţi matematice aşa de mari că nu poate fi aplicată cu succes decît în cazuri simple (molecule biatomice). Dacă orbitalele din ecuaţiile Hartree—Fock pentru o configuraţie cu strat complet este restrînsă la combinaţii liniare dintr-un număr finit de funcţii fundamentale (XXIII,1—19), se obţin ecuaţiile lui Roothaan [2]. Procedeul este denumit metoda orbitalelor moleculare L C A O — S C F.

În cele ce urmează, metoda orbitalelor moleculare va fi aplicată la studiul legăturii chimice din sisteme moleculare concrete.

2. IONUL MOLECULAR DE HIDROGEN H_2^+

Ionul molecular de hidrogen, H_2^+ conţine un singur electron care se mişcă în cîmpul celor doi protoni. Este cel mai simplu exemplu de legătură mijlocită de un număr impar de electroni.

Ecuaţia lui Schrödinger pentru ionul molecular de hidrogen este dată de expresia:

$$\Delta\,\psi - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} - \frac{e^2}{r_{ab}}\right)\psi = 0, \qquad \text{(XXIII, 2—1)}$$

în care r_a este distanţa electronului de la nucleul „a" iar r_b, de la nucleul „b"; r_{ab} este distanţa dintre cele două nuclee: fig. XXIII—3.

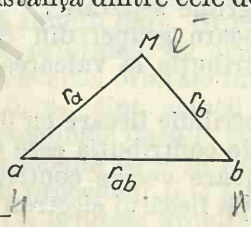


Fig. XXIII—3. — Ionul molecular H_2^+.

[1] Ecuaţiile Hartree-Fock sînt prezentate în Apendice XIV.
[2] C.C.J. Roothaan, *Rev. mod. Physics*, **23**, 69 (1951).
R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 552.

Ecuaţia (XXIII, 2—1) poate fi tratată exact, introducînd coordonatele eliptice :

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{r_{ab}}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{r_{ab}}, \quad \varphi \qquad \text{(XXIII, 2—2)}$$

φ este unghiul de rotaţie în jurul axei internucleare. În urma schimbării de coordonate, ecuaţia (XXIII, 2—1) poate fi separată într-un set de trei ecuaţii simultane [1]. Pentru starea fundamentală ecuaţiile au fost rezolvate de Burrau [2], Hylleraas [3] şi Jaffe [4] iar pentru stări excitate, de Teller [5]. Rezultă astfel o distanţă internucleară de echilibru r_{ab} egală cu două raze Bohr, adică 1,07 Å şi o energie de legătură de 2,78 eV, în bună concordanţă cu datele experimentale.

Să tratăm acum problema aplicînd metoda orbitalelor moleculare. Fie în acest scop ψ_a, orbitala 1*s* a electronului în cîmpul nucleului „a" şi ψ_b orbitala 1*s* a electronului în cîmpul nucleului „b". În unităţi atomice acestea sînt date de ecuaţiile [6] :

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_a}, \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_b}. \qquad \text{(XXIII, 2—3)}$$

Urmînd procedeul indicat în § XXIII, 1, vom forma orbitala moleculară ψ a electronului prin combinarea liniară a acestor orbitale atomice (aproximaţia LCAO) :

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b \qquad \text{(XXIII, 2—4)}$$

Expresia este identică cu (XXIII,1—20). Funcţiile ψ_a, ψ_b fiind normalizate, ecuaţiile (XXIII, 1—23) obţinute impunînd energiei sistemului E condiţia de minim, iau acum forma :

$$\begin{aligned} c_a (H_{aa} - E) + c_b (H_{ab} - E S) &= 0, \\ c_a (H_{ab} - E S) + c_b (H_{bb} - E) &= 0, \end{aligned} \qquad \text{(XXIII, 2—5)}$$

în care :

$$H_{aa} = \int \psi_a H \psi_a \, d\tau, \quad H_{bb} = \int \psi_a H \psi_b d\tau, \quad H_{ab} = \int \psi_a H \psi_b \, d\tau ;$$

$$S = \int \psi_a \psi_b \, d\tau.$$

---

[1]) Apendice XV.
[2]) O. Burrau, *Kgl. Dan. Vidensk. Selskab*, **7**, 1 (1927).
[3]) E. Hylleraas, *Z. Phys.* **71**, 739 (1931).
[4]) G. Jaffe, *Z. Phys.*, **87**, 535 (1934).
[5]) E. Teller, *Z. Phys.*, **61**, 458 (1930).
[6]) Apendice X.

Din simetria problemei $H_{aa} = H_{bb}$ determinantul secular devine:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES \\ H_{ab} - ES & H_{aa} - E \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII,2—6)}$$

Din dezvoltarea determinantului rezultă:

$$H_{aa} - E = \pm (H_{ab} - S\,E).$$

Se obțin două rădăcini pentru energia E:

$$E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}, \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}. \qquad \text{(XXIII, 2—7)}$$

Introducînd prima rădăcină în sistemul (XXIII, 2—5) rezultă următoarele ecuații simultane:

$$\pm [(H_{aa}\,S - H_{ab})\,c_a - (H_{aa}\,S - H_{ab})\,c_b] = 0. \qquad \text{(XXIII, 2—8)}$$

Ecuațiile (XXIII, 2—8) sînt satisfăcute numai dacă $c_a = c_b$. Orbitala ψ fiind normalizată:

$$\int \psi^2 \, d\tau = 1$$

și în consecință:

$$c_a^2 + c_b^2 + 2c_a\,c_b\,S = 1. \qquad \text{(XXIII, 2—9)}$$

Rezultă astfel:

$$c_a = c_b = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 + S)}}. \qquad \text{(XXIII, 2—10)}$$

Introducînd a doua rădăcină din (XXIII, 2—7) în (XXIII, 2—5) rezultă:

$$c_a = -\,c_b = \frac{1}{\sqrt{2\,(1 - S)}}. \qquad \text{(XXIII, 2—11)}$$

Se obțin finalmente următoarele funcții de undă asociate cu energiile din (XXIII, 2—7):

$$\psi_1 = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2\,(1+S)}}, \quad E_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S},$$

$$\psi_2 = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2\,(1-S)}}, \quad E_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S}. \qquad \text{(XXIII, 2—12)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În raport cu interschimbarea celor doi protoni, soluția ψ_1 este simetrică în timp ce ψ_2 este antisimetrică. Funcția de undă ψ_1 nu are suprafață nodală pe cînd ψ_2 posedă o asemenea suprafață : este un plan perpendicular pe axa internucleară, dus la jumătatea distanței r_{ab}.

Integralele H_{aa}, H_{ab} și S pot fi calculate. Într-adevăr, din (XXIII,2—1) rezultă :

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{r_{ab}}. \quad \text{(XXIII, 2—13)}$$

Totodată :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta - \frac{e^2}{r_a} = E_H,$$

E_H fiind energia atomului de hidrogen a, în starea sa fundamentală. În consecință :

$$H\psi_a = \left(E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_b}\right)\psi_a.$$

De asemenea, permutînd indicii a, b între ei distanța r_{ab} fiind egală cu r_{ba} obținem :

$$H\,\psi_b = \left(E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_a}\right)\psi_b$$

Formînd expresiile integralelor H_{aa} și H_{ab} rezultă :

$$H_{aa} = \int \psi_a H\psi_a \,d\tau = E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} - \varepsilon_{aa}, \quad \varepsilon_{aa} = e^2\int \frac{\psi_a^2}{r_b}\,d\tau,$$

(XXIII, 2—14)

$$H_{ab} = \int \psi_a H\psi_b \,d\tau = \left(E_H + \frac{e^2}{r_{ab}}\right)S - \varepsilon_{ab}, \quad \varepsilon_{ab} = e^2\int \frac{\psi_a}{r_a}\psi_b \,d\tau.$$

Energiile E_1 și E_2 din (XXIII, 2—7) devin :

$$E_1 = E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{\varepsilon_{aa} + \varepsilon_{ab}}{1+S}, \quad E_2 = E_H + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ab}}{1-S}.$$

(XXIII, 2—15)

Efectuînd integralele[1] ε_{aa}, ε_{ab} și S se obțin următoarele rezultate (în unități atomice) :

$$\varepsilon_{aa} = \frac{1}{R}(1 - e^{-2R})(R+1), \quad \varepsilon_{ab} = e^{-R}(R+1), \quad S = e^{-R}\left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right).$$

(XXIII, 2—16)

Pentru valori mari ale distanței internucleare ($R \to \infty$), $\varepsilon_{aa} = 0$,

[1]) Efectuarea integralelor se găsește în Apendice XVI.

$\varepsilon_{ab}=0$, $S=0$, $H_{aa}=E_H$ şi aşa cum rezultă din (XXIII, 2–7), $E_1=E_2=E_H$. Regăsim energia atomului de hidrogen în starea normală. Cînd cei doi protoni se confundă ($R\to 0$), atunci $\varepsilon_{aa}=\varepsilon_{ab}=S=1$. Deci $H_{aa}=H_{ab}=E_H+\frac{1}{R}-1$. Neglijînd termenul de repulsie $\frac{1}{R}$, şi ţinînd seamă de sarcina nucleară, din ecuaţia (XXIII,2—15) rezultă pentru energia electronică:

$$E_1' = 4E_H - E_H = 3E_H;\ E_2' = 0.$$

Cînd $R\to 0$, orbitala de nivelul cel mai coborît ar fi trebuit să devină orbitală a heliului, pentru care energia este $4E_H$. Deşi corectă pentru $R\to\infty$, aproximaţia utilizată aici conduce la o energie afectată de o eroare egală cu E_H, pentru $R\to 0$.

În figura XXIII—4 sînt reprezentate valorile energiilor E_1 şi E_2 care corespund celor două stări — simetrică şi antisimetrică — în funcţie de

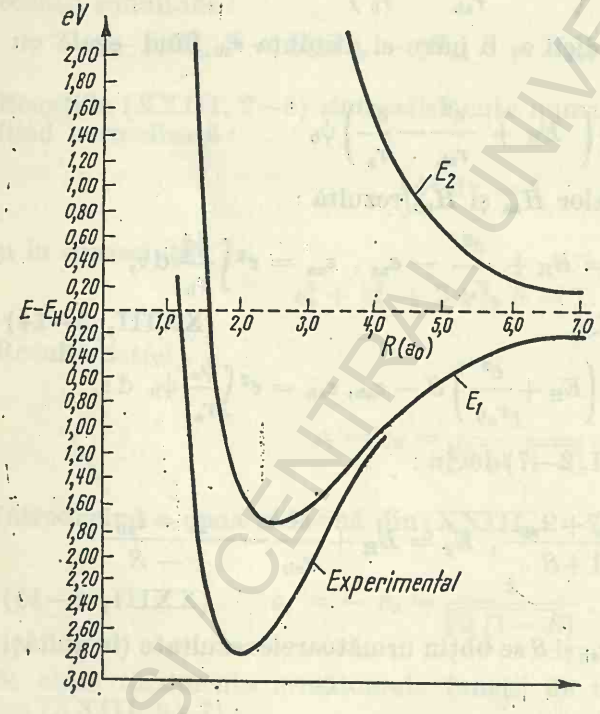


Fig. XXIII—4. — E_1 şi E_2 în funcţie de R.

distanţa internucleară R, valori calculate utilizînd relaţiile (XXIII, 2—15) şi integralele (XXIII, 2—16). Se vede imediat că numai forma simetrică corespunde unui sistem stabil ca şi în molecula de hidrogen. Valoarea minimă a energiei are loc pentru $R\sim 1.32$ Å, o valoare ceva mai mare decît cea găsită experimental care ajunge la numai 1,06Å. Energia de legătură calculată, de —1,76 eV, este sensibil mai mică decît valoarea exactă, de —2,78 eV, care rezultă din date spectroscopice.

Pentru îmbunătăţirea aproximaţiei se introduc noi parametri variaţionali în expresiile funcţiilor ψ_a şi ψ_b, punînd spre exemplu :

$$\psi_a = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha R_a} \ , \ \psi_b = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha R_b}, \quad \text{(XXIII, 2—17)}$$

α fiind parametrul variaţional. Se pot introduce şi parametri care ţin seamă de polarizarea funcţiilor de undă atomice $1s$. Utilizînd aproximaţia :

$$\psi = e^{-\delta\mu}(1 + c\nu^2), \quad \text{(XXIII, 2—18)}$$

în care δ şi c sînt parametri iar μ şi ν, coordonate eliptice, James [1] a putut obţine pentru valoarea experimentală a distanţei internucleare, o energie de legătură egală cu $-2{,}772$ eV, în excelent acord cu valoarea experimentală.

Făcînd abstracţie de energia de repulsie $\frac{e^2}{r_{ab}}$, rezultă din ecuaţiile (XXIII, 2—15) că energia E_1, care corespunde formării ionului molecular H_2^+ este inferioară energiei atomului de hidrogen E_H, pe cînd energia E_2 care caracterizează absenţa legăturii chimice, depăşeşte energia E_H. De aici denumirile de *orbitale liante* şi *orbitale antiliante* date orbitalelor ψ_1 şi respectiv ψ_2 din (XXIII, 2—12), asociate energiilor E_1 şi E_2. Raporturile dintre energiile E_H, E_1, E_2 şi orbitalele corespunzătoare sînt reprezentate în figura XXIII—5. Pe verticală este marcat nivelul acestor energii; în stînga şi în dreapta sînt figurate orbitalele atomice ψ_a şi ψ_b iar la mijloc cele două orbitale moleculare ψ_1, ψ_2.

Deosebirea dintre cele două orbitale — liantă (de atracţie) şi antiliantă (de repulsie) — este pusă în evidenţă şi în figura XXIII—6 în care este dată de-a lungul axei internucleare valoarea densităţii de sarcină

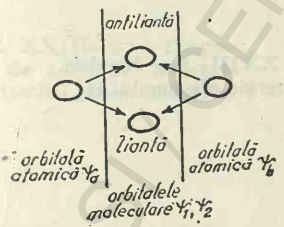


Fig. XXIII—5. —Orbitale liante şi antiliante.

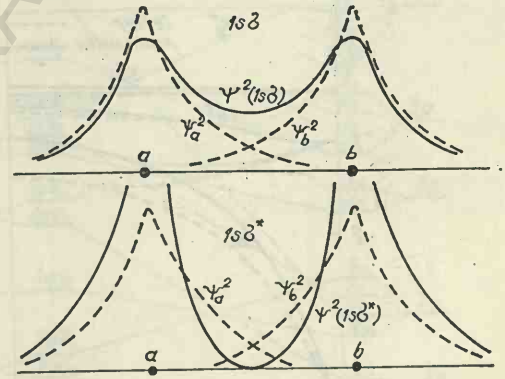


Fig. XXIII—6.—Densitatea de sarcini de-a lungul axei internucleare.

pentru fiecare din orbitalele ψ_1 şi ψ_2 precum şi pentru orbitalele atomice ψ_a, ψ_b (curbele în puncte). Mersul curbelor ne arată că pentru orbitala liantă, densitatea de sarcină este mai mare, între protoni, decît suma densităţilor

[1] H.M. James, *J. Chem. Phys.*, 2, 7 (1935).

atomice de sarcină : energia potențială a sistemului este aici mai mare în valoare decît energia potențială care revine fiecăruia din atomii a,b. Pentru orbitala antiliantă densitatea de sarcină scade între nuclee, pentru a apărea un plan nodal la jumătatea distanței internucleare. Lipsind concentrarea de sarcină între protoni, energia potențială redusă a sistemului nu poate echilibra repulsia dintre nuclee și legătura nu se poate forma. În sfîrșit orbitala ψ_1 este simetrică în raport cu centrul moleculei, pe cînd ψ_2 este antisimetrică. Această distincție este marcată, așa cum s-a arătat în § XXII, 2, prin *g* și *u* (gerade, ungerade).

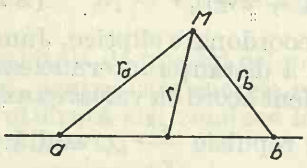


Fig. XXIII—7.—Coordonate pentru tratarea unitară a ionului H_2^+.

Să menționăm, în încheiere, și așa-numitul tratament al *atomului unitar* [1], metodă ce constă în a reprezenta stările ionului molecular H_2^+ prin orbitale atomice cu centrul la mijlocul distanței internucleare : fig. XXIII—7.

Pornind de la hamiltonianul (în unități atomice) :

$$-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} + \left(\frac{Z}{r} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right), \qquad \text{(XXIII, 2—19)}$$

în care r este distanța electronului de la mijlocul distanței a, b iar $Z=2$ (tot în unități atomice), Matsen a calculat, după metoda perturbațiilor, energia sistemului atît pentru starea fundamentală 1σ cît și pentru stările

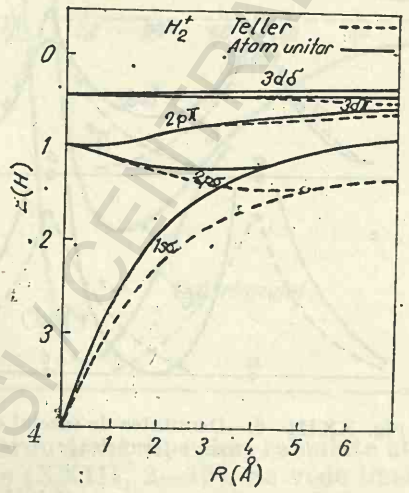


Fig. XXIII—8. —Nivelele de energie ale ionului H_2^+.

2σ, 2π, 3π, 1δ. În figura XXIII—8 sînt date atît rezultatele obținute prin acest tratament cît și cele obținute de Teller, după metoda exactă de calcul [2]

[1] F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, **21**, 928 (1953).
[2] E. Teller, op. cit.

(curbele în puncte). Pentru stările excitate concordanța dintre cele două serii de valori este mai bună fiindcă electronul se află atunci suficient de îndepărtat de cele două nuclee pentru ca acestea să apară practic contopite.

Cînd cei doi protoni se contopesc pentru a forma atomul unitar, rezultă un ion izoelectronic cu atomul de hidrogen dar cu sarcină electrică dublă. În atomul unitar, centrul de simetrie din ionul H_2^+ devine nucleu atomic. O orbitală moleculară are astfel aceleași proprietăți g sau u ca și orbitalele atomice la care se reduce. O orbitală $2s\sigma$ duce la starea Σ_g^+, orbitala $2\,p\sigma$ dă starea Σ_u^+ și $2p\pi$, o stare Π_u. În ionul H^+_2, starea Σ_g^+ este stabilă, starea Σ_u^+ este nestabilă.

Se poate face o corelație unică între stările atomilor unitari și stările atomilor separați, pe baza așa-numitei reguli a neintersecției potrivit căreia nivelele de aceeași simetrie, $\sigma,\pi,\delta,\ldots,g,u\ldots$ nu se pot intersecta cînd distanța internucleară variază [1]. Cînd deci distanța dintre nuclee variază, corelația dintre stările atomilor unitari și ale atomilor separați trebuie să fie $\sigma_g\to\sigma_g$, $\sigma_u\to\sigma_u$, $\pi_g\to\pi_g\ldots$

În figura XXIII—9 este dată *diagrama de corelație* dintre atomii unitari și atomii separați, pentru molecule biatomice homeonucleare, din care face parte și ionul H_2^+. În stînga sînt date diferitele stări ale atomului unitar și orbitalele moleculare în care acesta se desface iar în dreapta sînt indicate stările atomilor separați (despărțiți) și proprietățile de simetrie ale orbitalelor moleculare care pot fi formate din combinații liniare ale orbitalelor atomice. Corelația dintre cele două serii de stări este relevată prin linii trase potrivit regulilor enunțate sus.

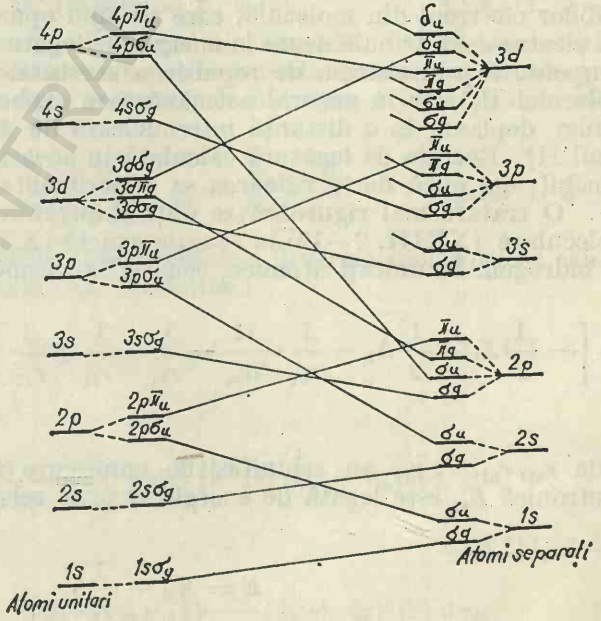


Fig. XXIII—9. — Diagrama de corelație. Molecule biatomice homeonucleare.

[1] Pentru demonstrația regulii : H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit. p. 206.

Diagrama de corelaţie este importantă nu numai pentru ionul H_2^+ ci pentru molecule biatomice în general. Se afirmă chiar că pentru edificarea chimiei, ea poate sta alături, prin importanţa sa, de tabloul periodic al elementelor [1]: aşa cum aceasta oferă o înţelegere a structurii atomilor, diagrama de corelaţie oferă o înţelegere a structurii moleculelor.

În diagrama de corelaţie se vede că dintre orbitalele moleculare ai căror atomi separaţi au numărul cuantic principal egal cu 2, orbitalelor liante le corespund atomi unitari de corelaţie cu acelaşi număr cuantic principal ca şi al atomilor separaţi pe cînd în orbitalele antiliante, acesta creşte cu 1 sau 2 unităţi. Excepţie face orbitala $2p\ \sigma$, pentru care numărul cuantic al atomului unitar creşte cu o unitate. Orbitalele al căror număr cuantic principal creşte în atomul unitar se numesc *orbitale promovate*. Cum acestea sînt, cu rare excepţii, orbitale antiliante, prezenţa lor constituie un obstacol la constituirea legăturii chimice.

3. MOLECULA DE HIDROGEN H_2

Dintre moleculele biatomice, molecula de hidrogen H_2 este deosebit de simplă. Ea diferă de ionul molecular H_2^+ numai printr-un electron în plus. Aplicarea aproximaţiei M O la tratarea moleculei de hidrogen reprezintă o continuare şi o dezvoltare a procedeelor aplicate în paragraful precedent şi facilitează totodată abordarea teoretică a altor molecule biatomice.

O versiune simplă a aproximaţiei M O pentru molecula de hidrogen se obţine atribuindu-i o orbitală moleculară dată de (XXIII, 3—4), similară deci cu a ionului molecular H_2^+. În stare fundamentală, orbitala revine ambilor electroni din moleculă, care au spin opus. Spre deosebire de H_2^+, doi electroni contribuie acum la energia de legătură, care este însă parţial compensată prin energia de repulsie a acestora. În rest, curba energiei moleculei H_2 este în general asemănătoare curbei ionului H_2^+ dar cu un minim deplasat la o distanţă internucleară de 0,74 Å, faţă de 1,07Å la ionul H_2^+. Energia de legătură calculată în această aproximaţie este însă sensibil mai mică decît valoarea sa experimentală.

O tratare mai riguroasă se obţine introducînd expresia orbitalelor moleculare (XXIII, 2—12) în ecuaţia exactă (XXIII, 1—4) a moleculei de hidrogen. În unităţi atomice, ecuaţia ia forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_1}} - \frac{1}{r_{b_2}} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi(1,2) = E_{el}\,\psi\,(1,2), \qquad \text{(XXIII, 3—1)}$$

unde $r_{a1}, r_{b1}, \ldots r_{12}$ au semnificările cunoscute (fig. XXII—1). Energia electronică E_{el} este legată de energia E prin relaţia:

$$E = E_{el} + \frac{1}{R}, \qquad \text{(XXIII,3—2)}$$

[1] C. A. Coulson, op. cit., p. 93.

R fiind distanța internucleară. Valoarea sa de echilibru R_0 este asociată cu energia minimă, adică :

$$\frac{\partial E}{\partial R} = 0.$$

Grupînd termenii care se raportează la coordonatele unui singur electron, se poate scrie :

$$H^N(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{a_1}} - \frac{1}{r_{b_1}}; \; H^N(2) = -\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a_2}} - \frac{1}{r_{b_2}} \qquad \text{(XXIII, 3—3)}$$

H^N fiind hamiltonianul unui electron în prezența nucleelor. În urma acestor notații, ecuația (XXIII, 3—1) devine :

$$\left[H^N(1) + H^N(2) + \frac{1}{r_{12}}\right] \psi(1,2) = E_{el}.\, \psi(1,2). \qquad \text{(XXIII, 3—4)}$$

Dacă se neglijează repulsia dintre cei 2 electroni, soluțiile ecuației pot fi exprimate ca produs al orbitalelor care descriu mișcarea unui electron în cîmpul celor doi protoni. Orbitalele sînt soluții ale ecuației :

$$H^N(i)\, \psi_k(i) = E_k\, \psi_k(i). \qquad \text{(XXIII, 3—5)}$$

Este ecuația utilizată pentru electronul din ionul H_2^+. Asemenea orbitale pot fi utilizate și pentru edificarea funcției de undă a moleculei de hidrogen. Pentru starea fundamentală a moleculei de hidrogen vom relua deci orbitalele din (XXIII, 2—12) :

$$\psi_1 = \frac{\psi_a + \psi_b}{\sqrt{2(1+S)}}, \; \psi_2 = \frac{\psi_a - \psi_b}{\sqrt{2(1-S)}}, \qquad \text{(XXIII, 3—6)}$$

în care mărimile au semnificațiile cunoscute. Energia moleculei se calculează utilizînd orbitala liantă ψ_1. Se obține :

$$E = 2\varepsilon_1 + J_1 + \frac{1}{R}, \qquad \text{(XXIII, 3—7)}$$

unde :

$$\varepsilon = \frac{1}{2(1+S)} \int (\psi_a + \psi_b)\, H^N(i)\, (\psi_a + \psi_b)\, d\tau_i, \qquad \text{(XXIII, 3—8)}$$

$$J_1 = \frac{1}{4(1+S)^2} \int (\psi_a + \psi_b)^2(1) \frac{1}{r_{12}} (\psi_a + \psi_b)^2(2)\, d\tau_{12}. \qquad \text{(XXIII, 3—9)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Efectuînd integralele[1] și reprezentînd energia E în funcție de distanța internucleară R se obține o curbă cu un minim pentru distanța de echilibru $R_0 = 0{,}84$ Å. Experimental se găsește distanța de 0,74 Å. Pentru această distanță rezultă o energie E de $-29{,}85$ eV. Energia $2\varepsilon_1$ a doi atomi de hidrogen fiind $-$ 27,20 eV, se obține o energie electronică de legătură de 2,65 eV. Valoarea experimentală este de 4,74 eV, cu 2,09 eV mai mare decît era calculată în această aproximație.

Rezultate mai apropiate de datele experimetale se obțin în aproximația cîmpului selfconsistent S C F. Pentru aplicarea metodei, în ecuația (XXIII, 3—5) urmează să adăugăm interacția dintre cei doi electroni, care fusese neglijată la deducerea sa. O vom aproxima prin potențialul în punctul ocupat de electronul i, datorat distribuției de sarcină corespunzătoare electronului j, dat de ecuația (XVII, 3—12). Utilizînd notațiile de mai înainte, această ecuație devine:

$$\int [\psi(j)]^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j,$$

iar ecuația (XXIII, 3—5), completată cu interacția electronilor ia forma:

$$\left[H^N(i) + \int [\psi(j)]^2 \frac{1}{r_{ij}} \mathrm{d}\tau_j \right] \psi(i) = \varepsilon_i \psi(i). \quad \text{(XXIII, 3—10)}$$

Funcția de undă $\psi(i, j)$ a celor doi electroni este dată de produsul:

$$\psi(i, j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi(i)\, \psi(j)\, [\alpha(i)\, \beta(j) - \alpha(j)\, \beta(i)], \quad \text{(XXIII, 3—11)}$$

α, β fiind funcții de spin. Orbitala $\psi(i)$ din (XXIII, 3—10) descrie mișcarea unui electron în cîmpul celor doi protoni, ecranați de distribuția medie de sarcină a celuilalt electron. Căutînd valoarea minimă a energiei sistemului:

$$E = 2 \int \psi(i)\, H^N(i) \psi(i) \mathrm{d}\tau_i + \int [\psi(i)]^2 \frac{1}{r_{ij}} [\psi(j)]^2 \mathrm{d}\tau + \frac{1}{R} \quad \text{(XXIII, 3—12)}$$

în raport cu parametrii pe care-i conține, se găsesc soluții aproximative ale ecuației (XXIII, 3—10).

Introducînd sarcina nucleară $\overset{*}{Z}$ ca parametru și exprimînd energia în funcție de R, se găsește o curbă cu un minim, ca și în figura XXIII—4. Distanța internucleară de echilibru calculată este de 0,73Å, numai cu 0,01 Å mai mică decît valoarea experimentală. Energia de legătură găsită se ridică la 3,47 eV, cu o îmbunătățire de aproape 1 eV față de rezultatul obținut în aproximația precedentă.

Utilizînd în aproximația S C F orbitale moleculare de forma[2]:

$$\psi(i) = \mathrm{e}^{-\rho\lambda i} \sum_p c_p \mu_i^p, \quad \text{(XXIII, 3—13)}$$

[1] Pentru desfășurarea calculelor: R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 402—405.
[2] C.A. Coulson, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **34**, 204 (1938).

unde λ_i și μ_i sînt coordonatele eliptice :

$$\lambda_i = \frac{r_{ai} + r_{bi}}{R}, \quad \mu_i = \frac{r_{ai} - r_{bi}}{R}$$

și mărind numărul parametrilor c_p pînă ce rezultatele obținute nu mai variază sensibil, se obține o energie de legătură de 3,60 eV, cu numai 0,13eV mai bună decît cea rezultată prin variația sarcinii efective Z.

Metoda *interacțiilor de configurație* reprezintă un alt procedeu de calcul al funcțiilor de undă și al energiilor de legătură. Metoda constă în a forma combinații liniare de funcții obținute din diferite configurații electronice. Pot fi combinate numai funcții care aparțin aceleiași specii. Din punct de vedere matematic, funcția de undă se construiește printr-o combinație liniară a mai multor determinanți Slater care redau configurații electronice singulare. Spre exemplu, pentru starea fundamentală $^1\sum_g^+$ a moleculei de hidrogen, pot fi *combinate*, *potrivit* tabloului XXII—2, funcții $\psi_{1\sigma_g}$ și $\psi_{1\sigma_u}$. Funcțiile de undă, pentru aceste configurații electronice, au forma :

$$\Psi_1 = |\Phi_{1\sigma_g}\overline{\Phi}_{1\sigma_g}|, \quad \Psi_2 = |\Phi_{1\sigma_u}\overline{\Phi}_{1\sigma_u}|. \qquad \text{(XXIII, 3—14)}$$

Paranțezele reprezintă determinanți Slater, în care sînt indicați numai termenii diagonali. Termenii, așa cum se știe, reprezintă spin-orbitale. Spin-orbitalele barate au spin diferit de al celorlalte. Dezvoltînd cei doi determinanți rezultă expresiile :

$$\Psi_1 = |\Phi_{1\sigma_g}\overline{\Phi}_{1\sigma_g}| = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_{1\sigma_g}(1)\overline{\Phi}_{1\sigma_g}(2) - \Phi_{1\sigma_g}(2)\overline{\Phi}_{1\sigma_g}(1)],$$

(XXIII, 3—15)

$$\Psi_2 = |\Phi_{1\sigma_u}\overline{\Phi}_{1\sigma_u}| = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Phi_{1\sigma_u}(1)\overline{\Phi}_{1\sigma_u}(2) - \Phi_{1\sigma_u}(2)\overline{\Phi}_{1\sigma_u}(1)].$$

Cea mai bună funcție de undă este combinația liniară : $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$.

Ecuația seculară care urmează să fie rezolvată este :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{(XXIII, 3—16)}$$

în care :

$$H_{11} = H_{22} = \int |\Phi_{1\sigma_g}\overline{\Phi}_{1\sigma_g}|H^N|\Phi_{1\sigma_g}\overline{\Phi}_{1\sigma_g}|\,d\tau, \quad H_{12} = \int |\Phi_{1\sigma_g}\overline{\Phi}_{1\sigma_g}|H^N|\Phi_{1\sigma_u}\overline{\Phi}_{1\sigma_u}|\,d\tau,$$

(XXIII, 3—17)

BCUJASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

Efectuînd calculele[1], cu variația sarcinii nucleare efective, se găsește o distanță internucleară de echilibru $R_0 = 0{,}77$ Å, pentru $\overset{*}{Z} = 1{,}19$. Energia de legătură calculată ajunge la 4,0 eV, valoare sensibil îmbunătățită față de cea obținută prin aproximația S C F.

Cele mai exacte valori ale energiei de legătură din molecula de hidrogen, obținute de James și Coolidge, Kolos și Roothaan au fost menționate în § XXII, 1.

4. MOLECULE BIATOMICE

Teoria legăturii chimice în moleculele biatomice a făcut în ultimele două decenii progrese mari. În afară de metodele devenite tradiționale, schițate în acest capitol, noi procedee de calcul au fost elaborate cu ajutorul cărora s-au putut obține sensibile îmbunătățiri în evaluarea energiilor de legătură și a altor mărimi moleculare importante. Prezentarea noilor metode aplicate la studiul moleculelor biatomice și a bogatelor rezultate obținute formează deja obiectul mai multor sinteze competente și priviri de ansamblu cuprinzătoare[2]. În cele ce urmează nu este cazul să considerăm amănunțit unele metode teoretice ci ne vom opri mai ales la prezentarea calitativă a principalelor aspecte ale problemelor.

Cînd pentru formarea unei *molecule biatomice homeonucleare*, doi atomi identici a, b, se apropie, din combinarea liniară a orbitalelor atomice ψ_a, ψ_b iau naștere, ca și la formarea moleculei de hidrogen, două orbitale moleculare $\psi_a \pm \psi_b$, dintre care una este liantă, cealaltă antiliantă. La distanțe mari, energiile ambelor orbitale moleculare se reduc la energia orbitalelor atomice, ψ_a, ψ_b. Dacă spre exemplu, *orbitalele atomice sînt* $2s$, rezultă orbitalele moleculare :

$$\psi_a(2s) \pm \psi_b(2s). \qquad \text{(XXIII, 4—1)}$$

Contururile celor două orbitale moleculare — liantă și antiliantă — care rezultă din orbitale atomice 1s sînt reprezentate în figura XXIII—10*a*. O regulă similară se aplică la două orbitale atomice p_z cînd axa OZ coincide cu axa internucleară a, b. Rezultă orbitale moleculare simetrice în raport cu această axă. Așa cum rezultă din figura XXIII—10 *b*. conturul acestor din urmă orbitale este cu totul diferit. Din cele două orbitale moleculare, orbitala liantă $\psi_a(2p_z) + \psi_b(2p_z)$ este formată din două regiuni de semn schimbat, în formă de steguleț. Planul nodal originar din orbitalele atomice se conservă în orbitalele moleculare rezultate. Aceleași orbitale moleculare s-ar fi obținut combinînd orbitale atomice p_y dar rotite cu 90° în jurul axei internucleare.

Este acum momentul să relevăm legătura existentă între clasificarea orbitalelor moleculare și a electronilor corespunzători. Orbitalele molecu-

[1]) Pentru efectuarea calculelor: R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, op. cit., p. 411—416.

[2]) Vom cita numai trei din aceste lucrări: R. C. Allen, A.M. Karo, *Rev. Med. Phys.*, 32, 275 (1960); R. G. Clark, E. T. Stewart, *Quart. Rev.*, 24, 95 (1970). „Theoretical Chemistry", editată de W. Byers Brown, vol. 1, „Physical Chemistry", London, Baltimore, 1972. Articolul întocmit de A.C. Wahl, p. 41—70. În toate aceste lucrări este redată și o bogată bibliografie.

lare simetrice în raport cu axa internucleară sînt orbitale σ, cele formate din orbitale atomice p_y, p_z sînt orbitale π, notate π_y, π_z. Așa cum s-a arătat în § XXII, 2, după cum componenta momentului unghiular al electronilor după axa internucleară are valorile $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, electronii sînt de asemenea numiți $\sigma, \pi, \delta, \ldots$ O altă clasificare a orbitalelor moleculare rezultă

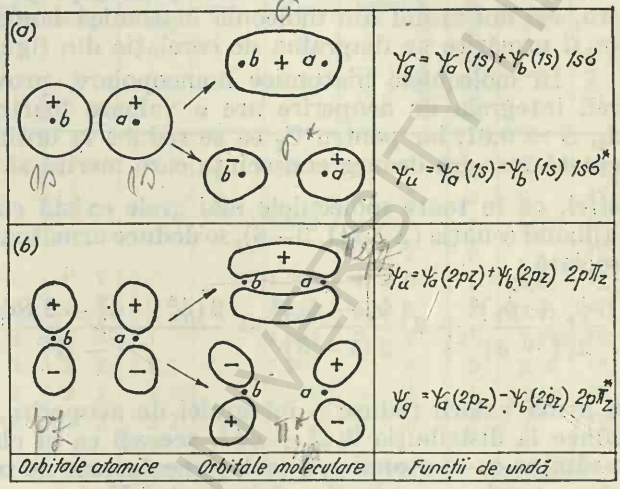


Fig. XXIII—10. — Orbitale moleculare de atracție σ, π și de repulsie $\overset{*}{\sigma}, \overset{*}{\pi}$.

din orbitalele atomice în care degenerează acestea cînd distanța internucleară crește. Astfel, orbitala liantă din figura XXIII—10 *a* se notează $1s\sigma$ (sau $\sigma 1s$), iar cea antiliantă $1s\overset{*}{\sigma}$ (sau $\overset{*}{\sigma}1s$). La fel orbitalele din figura XXIII—10 *b*, se notează $2p_z\pi_z$ (sau $\pi_z 2p_z$). În § XXII, 2 aceste notații reveneau electronilor corespunzători. Distincția introdusă acolo între cele două notații $1s\sigma$ și $\sigma 1s$, $2p_z\pi_z$ și $\pi_z 2p_z$ etc..., nu este în general respectată, pentru orbitalele moleculare, ele fiind considerate echivalente. În sfîrșit explicarea simbolurilor *g* și *u* dată în § XXII, 2 își păstrează și aici valabilitatea.

Principiul urmat la construirea electronică a atomilor poate fi aplicat și pentru moleculele biatomice homeonucleare. În acest scop, trebuie însă cunoscută ordinea relativă a energiilor diferitelor orbitale moleculare. Acestea nu pot fi exact calculate dar pot fi determinate din studiul spectrelor moleculare. Pentru atomii din prima linie a tabloului periodic se găsește următoarea succesiune a energiilor :

$$1s\sigma < 1s\overset{*}{\sigma} < 2s\sigma < 2s\overset{*}{\sigma} < 2p\sigma < 2p\pi_y = 2p\pi_z < 2p\overset{*}{\pi}_y = 2p\overset{*}{\pi}_z < 2p\overset{*}{\sigma} \qquad \text{(XXIII, 4—2)}$$

$$z\sigma \quad y\sigma \quad x\sigma \quad w\pi \quad v\pi \quad u\sigma$$

Orbitalele $2p\sigma$ și $2p\pi$ au energii comparabile și își pot schimba locul în tablou.

Notația binară din rîndul al doilea al tabloului a fost introdusă de Mullikan [1]. Literele x, y, z... nu au aici nici o legătură cu coordonatele carteziene x, y, z. Notația lui Mullikan poate fi extinsă la orbitala din stratul electronic M ($n = 3$), inserînd în paranteză litera m înaintea simbolului molecular corespunzător : spre exemplu $(m)\, z\sigma$ în loc de $3s\sigma$.

Relațiile de transformare ale orbitalelor atomice în orbitale moleculare, cînd se reduce distanța internucleară și apoi cînd, aceasta tinzînd la zero, cei doi atomi din molecula biatomică homeonucleară se contopesc, pot fi urmărite pe diagrama de corelație din figura XXIII—9.

În moleculele biatomice homeopolare, provenite de la atomi mai grei, integrala de acoperire are o valoare foarte redusă. Astfel, pentru Li_2, $S = 0{,}01$, iar pentru C_2 ea se reduce la ordinul de mărime 10^{-5}. Din această însușire decurg consecințe care merită să fie menționate. Se știe, astfel, că în toate moleculele mai grele există configurația $(1s\sigma)^2\ (1s\overset{*}{\sigma})^2$. Utilizînd ecuația (XXIII, 3—6), se deduce următoarea distribuție de sarcină asociată :

$$2\,\frac{(\psi_a+\psi_b)^2}{2(1+S)}+2\,\frac{(\psi_a-\psi_b)^2}{2(1-S)}=\frac{2(\psi_a^2+\psi_b^2-2S\psi_a\psi_b)}{1-S^2} \qquad \text{(XXIII, 4—3)}$$

În urma valorii reduse a integralei de acoperire, expresia precedentă se reduce la distribuția $2(\psi_a^2+\psi_b^2)$, aceeași ca și cînd cele două straturi K ar rămîne ca în atomii a, b izolați, neafectate de procesul chimic. Proprietatea aceasta nu se limitează la stratul K ci se poate extinde și la straturi electronice superioare. Se justifică astfel regula : straturile electronice interne din atomi nu participă la legătura chimică. De aceea în caracterizarea configurațiilor electronice din molecule homeopolare mai grele decît hidrogenul putem înlocui configurația $(1s\sigma)^2\ (1s\overset{*}{\sigma})^2$ prin notația $K\,K$, indicînd prin aceasta că straturile K din ambii atomi sînt complet ocupate ; la fel $L\,L$ denotă ocuparea celor două straturi L. Spre exemplu, molecula Na_2 va fi formulată astfel : $K\,K\,L\,L\ (3s\sigma)^2$. Formulări de acest fel au fost frecvent utilizate în § XXII, 3.

În tabloul XXIII—2 sînt date configurațiile electronice pentru cîteva molecule biatomice homeonucleare [2]. În antepenultima coloană este dat *ordinul legăturii*, egal cu jumătate din diferența dintre numărul orbitalelor liante și antiliante. Poate fi privit ca măsură a multiplicității legăturii. Între ordinul de legătură și energia de disociere D_0^0 există un paralelism aproximativ. Energia de disociere D_0^0 se referă la starea fundamentală a moleculei și la produșii normali de disociere. Valorile nesigure au fost scrise între paranteze. Celelalte mărimi din tablou au semnificările uzuale.

Cu mult mai numeroase decît moleculele biatomice homeonucleare sînt *moleculele biatomice heteronucleare*, în care cei doi atomi constituenți a, b sînt diferiți. Cele mai multe din regularitățile enunțate mai înainte în acest capitol își păstrează valabilitatea și pentru aceste molecule. Astfel pentru aplicarea aproximației L C A O M O, energiile asociate orbitalelor

---

[1] R. S. Mullikan, *Rev. Mod. Phys.*, *4*, 1 (1932).
[2] G. R. Herzberg, op. cit., p. 501 ; C. A. Coulson, op. cit., p. 97.

TABLOUL XXIII–2

Configurațiile electronice ale moleculelor biatomice homeonucleare în stare fundamentală

	$1s\sigma$	$1s\sigma^*$	$2s\sigma$ $z\sigma_g$	$2s\sigma^*$ $y\sigma_u$	$2p\sigma$ $x\sigma_g$	$2p\pi_y$ $2p\pi_z$ $w\pi_u$	$2p\pi_y^*$ $2p\pi_z^*$ $v\pi_g$	$2p\sigma^*$ $u\sigma_u$	r_{ab} Å	Electroni de valență: lianți	Electroni de valență: antilianți	Ordinul legăturii	D_0° eV	Starea moleculei
H_2	2								0,7416	2	0	1	4,55	$^1\Sigma_g^+$
He_2	2	2								2	2	0	0	$^1\Sigma_g^+$
Li_2		*KK*	2						2,672	2	0	1	1,03	$^1\Sigma_g^+$
Be_2		*KK*	2	2						2	2	0		$^1\Sigma_g^+$
B		*KK*	2	2		1 1			1,589	4	2	1	(3,6)	$^3\Sigma_g^-$
C_2		*KK*	2	2	1	2 1			1,312	6	2	2	(3,6)	$^3\Pi_u$
N_2		*KK*	2	2	2	2 2			1,094	7	2	$2^1/_2$	7,373	$^1\Sigma_g^+$
O_2		*KK*	2	2	2	2 2	1 1		1,207	8	4	2	5,08	$^3\Sigma_g^-$
F_2		*KK*	2	2	2	2 2	2 2		(1,435)	8	6	1	<2,75	$^1\Sigma_g^+$
Ne_2		*KK*	2	2	2	2 2	2 2	2		8	8	0	0	$^1\Sigma_g^+$

atomice trebuie să aibă valori comparabile; principiul maximei acoperiri a integralelor de acoperire și similitudinea de simetrie în raport cu axa internucleară rămîn valabile și permit determinarea orbitalelor atomice care pot intra în formarea orbitalelor moleculare.

Elementul nou care intervine acum constă în diferența de polaritate dintre atomii a, b, dintre orbitalele atomice ψ_a, ψ_b din care urmează să se constituie orbitala moleculară. În aceste condiții, orbitala moleculară ψ este redată avantajos prin combinația (XXIII, 1–24):

$$\psi = N(\psi_a + \lambda\psi_b),$$

în care factorul de normalizare N este dat de relația (XXIII, 1–25):

$$N^2 = \frac{1}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{ab}}.$$

Constanta λ este o măsură a polarității. Dacă $|\lambda| > 1$, orbitalei atomice ψ_b îi revine o pondere mai mare în orbitala moleculară decît orbitalei ψ_a. Densitatea electronică este mai mare în apropierea atomului „b" decît în apropierea celuilalt atom „a", sau, cu alte cuvinte, este mai probabilă prezența electronilor de legătură în apropierea atomului „b" decît a atomului „a". Molecula „a b" este deci un dipol iar λ trebuie să stea într-o strînsă legătură cu momentul acesteia de dipol.

Pentru a învedera această legătură să însemnăm cu $\bar{x}$ valoarea medie a distanței x de la centrul C al liniei internucleare a–b: fig. XXIII–11. Momentul de dipol μ fiind dat de relația:

$$\mu = 2\,e\bar{x}, \qquad \text{(XXIII, 4–4)}$$

urmează să se calculeze $\bar{x}$. Prin definiţie :

$$\bar{x} = \int \psi x \psi \, d\tau$$

şi ţinînd seamă de (XXIII, 1—24), se poate scrie :

$$\bar{x} = N^2 \int x \, (\psi_a^2 + 2\lambda \, \psi_a \psi_b + \lambda^2 \psi_b^2) \, d\tau.$$

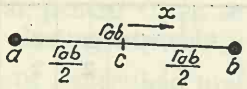


Fig. XXIII—11. — Distanţa $\bar{x}$ de la punctul C.

Cum ψ_a, ψ_b sînt normalizate rezultă expresia :

$$\bar{x} = N^2(\bar{x}_a + 2\lambda \bar{x}_{ab} + \lambda^2 \bar{x}_b), \qquad \text{(XXIII, 4—5)}$$

în care $\bar{x}_a$ este poziţia medie a sarcinii în orbitala atomică ψ_a care avînd centrul în „a", distanţa $\bar{x}_a = -\frac{r_{ab}}{2}$. La fel, $\bar{x}_b = +\frac{r_{ab}}{2}$.

În consecinţă :

$$\bar{x} = N^2 \left[\frac{1}{2} r_{ab}(\lambda^2 - 1) + 2\lambda \bar{x}_{ab} \right]. \qquad \text{(XXIII, 4—6)}$$

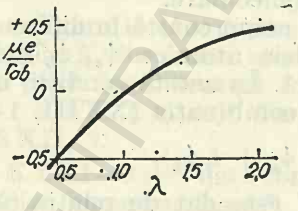


Fig. XXIII—12. —Dependenţa dintre μ şi λ.

Termenul $\bar{x}_{ab}$ fiind mic, poate fi neglijat, cînd rezultă :

$$\bar{x} = \frac{1}{2} N^2 r_{ab}(\lambda^2 - 1). \qquad \text{(XXIII, 4—7)}$$

Momentului de dipol μ îi revine astfel expresia :

$$\mu = 2e\bar{x} = N^2 e r_{ab}(\lambda^2 - 1) = \frac{e r_{ab}(\lambda^2 - 1)}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{ab}} \qquad \text{(XXIII, 4—8)}$$

Dacă există numai 2 electroni lianţi şi se neglijează polarizarea electronilor antilianţi, ecuaţia (XXIII, 4—8) exprimă legătura dintre momentul de dipol μ al moleculei şi constanta de polaritate λ.

În figura XXIII—12 este reprezentată dependenţa dintre μ şi λ, aşa cum rezultă ea din ecuaţia (XXIII, 4—8), în care pentru integrala de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acoperire S_{ab} s-a luat valoarea $\frac{1}{3}$. Cu ajutorul acestei figuri au fost evaluate constantele λ din tabloul XXIII—3, în care sînt date valori caracteristice pentru cîteva molecule biatomice heteronucleare[1]. În tablou sînt înscrise și datele privind cîteva combinații heteropolare (halogenuri alcaline, oxizi) caracterizate printr-un mare moment de dipol.

TABLOUL XXIII—3

Valorile cîtorva mărimi caracteristice pentru moleculele biatomice heteronucleare

	r_{ab} Å	μ (Debye)	λ	Dβ eV	Starea fundamentală
LiH	1,59	−5,90	8,955*	(2,5)	$^1\Sigma^+$
NaH	1,89	−6,96	7,96*	(2,2)	$^1\Sigma^+$
KH	2,24			1,8	$^1\Sigma^+$
BeH	1,343	−0,28		(2,2)	$^2\Sigma^+$
MgH	1,73	−1,516	1,42*	(2,1)	$^1\Sigma^+$
AlH	1,646	0,17		3,06	$^1\Sigma^+$
HF	0,92	1,91	1,88		$^1\Sigma^+$
HCl	1,27	1,03	1,28	4,43	$^1\Sigma^+$
HBr	1,41	0,78	1,19	9,75	$^1\Sigma^+$
HI	1,61	0,38	1,06		$^1\Sigma^+$
BH	1,23	1,61	1,75		
LiCl	2,03	7,256	6,57*	5,1	
NaCl	2,51	9,10	6,85*	3,58	$^1\Sigma^+$
KCl	2,79	6,30	2,00	4,42	$^1\Sigma^+$
MgO	1,75	9,18		(3,70)	$^1\Sigma^+$
CaO	1,82	11,48		5,9	$^1\Sigma$
SrO	1,92	10,2		4,5	$^1\Sigma$
CO	1,13	0,39	1,16*	10,3	$^2\Pi_i$
OH	0,97	1,78	2,04*	4,35	$^2\Sigma$
SiO	1,50	3,68			

Momentul de dipol este contat pozitiv cînd nucleul ușor este la capătul pozitiv al dipolului.

Constanta λ (care nu trebuie confundată cu λ din tablourile XXII—7 și XXII—8) are o semnificare determinată: raportul $\frac{1}{\lambda^2}$ redă ponderea relativă cu care intervin orbitalele ψ_a și ψ_b. Atunci $\frac{1}{1+\lambda^2}$ reprezintă fracțiunea din sarcina electrică care poate fi asociată nucleului „a" iar $\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}$, cea asociată nucleului „b".

De notat că această distribuție de sarcină este valabilă numai cînd integrala de acoperire S_{ab} este egală cu zero. O distribuție mai corectă este:

$$\frac{1+\lambda S_{ab}}{1+\lambda^2+2\lambda S_{ab}}, \quad \frac{\lambda S_{ab}+\lambda^2}{1+\lambda^2+2\lambda S_{ab}},$$

[1]) C. A. Coulson, op. cit., p. 104; G. Herzberg, op. cit., p. 501 și următoare; R. G. Clark, E. T. Stewart, op. cit., p. 109.

care se reduce la precedenta cînd $S_{ab}= 0$.

Dacă în (XXIII, 4—8) integrala $S_{ab} = 0$, rezultă :

$$\mu = \frac{er_{ab}(\lambda^2-1)}{1+\lambda^2}.$$

Valorile constantelor de polaritate λ, calculate cu ajutorul acestei ecuații simplificate, sînt prevăzute cu asterisc în tablou. Valorile nesigure D_0^0 sînt scrise în paranteze.

Din considerațiile de mai înainte rezultă că în moleculele biatomice electronii pot ocupa patru feluri de orbitale : orbitale liante, antiliante și neliante din stratul de valență și orbitale din straturi interne.

Spre exemplu în HCl, *orbitala liantă* este formată din orbitalele atomice Cl ($3p_x$) și H($1s$) ; ia naștere o legătură σ. Orbitalele Cl ($3p_y$) și Cl ($3p_z$) nu pot forma L C A O cu atomul de hidrogen deoarece cea mai coborîtă orbitală π a acestuia este H ($2p$) a cărei energie este mult mai mare decît a orbitalei Cl ($3p_y$) și o combinare efectivă a acestora nu este posibilă. Rezultă că deși în stratul de valență, electronii din aceste orbitale rămîn centrați în jurul nucleului original, suferind cel mult o slabă polarizare : sînt *electronii nelianți* din stratul de valență. Ei formează perechi neparticipante de electroni (*lone-pair*) cu spin antiparalel.

Electronii din straturile K și L ale atomului de clor fac parte din ultima categorie : *electroni din straturi interne.* În aceeași categorie se încadrează și cei doi electroni $3s$.

Așa cum rezultă din tabloul XXIII—2, în molecula de oxigen, a cărei configurație electronică este $KK\ (2s\,\sigma_g)^2\,(2s\,\sigma_u)^2\,(2p\,\sigma_g)^2\,(2p\,\pi_u)^4\,(2p\pi_g)^2$ coexistă *8 electroni lianți* $(2s\,\sigma_g)^2\,(2p\,\sigma_g)^2\,(2p\pi_u)^4$ și 4 *electroni antilianți* $(2s\,\sigma_u)^2$, $(2p\pi_g)^2$ în stratul de valență și *4 electroni în straturi interioare K.*

Aplicînd și la molecule regula neintersectării se poate obține diagrama corespunzătoare de corelație din figura XXIII—13 în care atomul „a" are sarcina nucleară cea mai mare. Principalele diferențe dintre diagrama din figura XXIII—9 și cea de față constau în lipsa proprietăților g

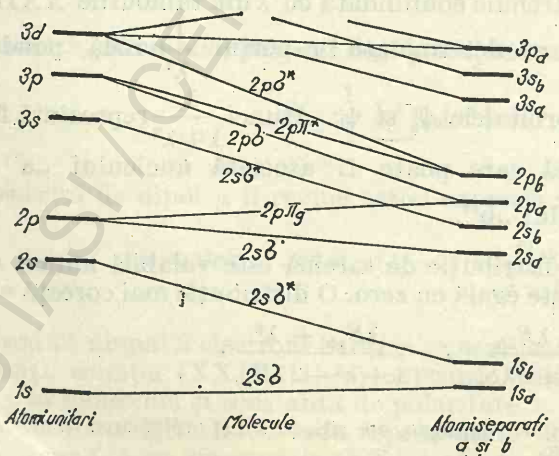


Fig. XXIII—13. — Diagrama de corelație. Molecule biatomice heteronucleare.

și u care decurge din absența centrului de simetrie în moleculele heteronucleare și în diferența dintre energiile atomilor separați din orbitale similare. În molecula NO, spre exemplu, orbitala moleculară $2s\sigma$ este corelată cu atomul de oxigen $2s$ și $2s\overset{*}{\sigma}$, cu atomul de azot $2s$.

5. LEGĂTURI MONO- ȘI TRIELECTRONICE

Pînă acum am avut în vedere aproape exclusiv legături formate din perechi de electroni. Există însă molecule stabile în care participă la formarea legăturilor un număr impar de electroni. Rezultă astfel legăturile mono- și trielectronice.

Cel mai simplu exemplu de legătură monoelectronică îl oferă ionul molecular de hidrogen H_2^+. Energia de legătură din H_2^+ (2,75 eV) abia depășește jumătate din energia de legătură din molecula de hidrogen H_2 (4,74 eV). Cum numărul orbitalelor atomice este același atît în legături monoelectronice cît și în cele bielectronice, moleculele care conțin legături monoelectronice sînt mai puțin stabile decît acelea în care toate orbitalele stabile de legătură iau parte la formarea de legături prin perechi de electroni.

O condiție importantă trebuie îndeplinită pentru formarea unei legături monoelectronice stabile : atomii între care urmează să se constituie o asemenea legătură trebuie să fie identici sau foarte asemănători. Din această cauză legătura monoelectronică se întîlnește rar. În afară de H_2^+, molecule cu legături monoelectronice sînt reprezentate prin Li_2^+, Na_2^+, K_2^+. În toate, distanța internucleară este cu circa 0,3 Å mai mare decît în moleculele neutre corespunzătoare iar energia de legătură ajunge la numai 60 procente din energia proprie legăturii formată din perechi de electroni.

Așa cum ionul molecular de hidrogen H_2^+ reprezintă cea mai simplă moleculă cu legătură monoelectronică, ionul molecular de heliu He_2^+ oferă cel mai simplu exemplu de legătură treielectronică. Energia de legătură (2,50 eV) și distanța internucleară (1,08 Å) sînt foarte apropiate de valorile corespunzătoare care caracterizează ionul molecular H_2^+.

Pentru a stabili condițiile de formare a unei legături trielectronice stabile să considerăm un sistem format din două nuclee a, b și 3 electroni. În două feluri pot fi introduși cei trei electroni în cele două orbitale disponibile, pe care le vom nota I și II.

$$\text{I) a}: \ .\text{b}; \quad \text{II) a.} \ : \text{b} \qquad \text{(XXIII, 5—1)}$$

Principiul lui Pauli permite numai la 2 electroni cu spin opus să ocupe una din orbitale ; al treilea electron urmează să ocupe cealaltă orbitală.

Din calcule de energie rezultă că nici una din cele două structuri nu poate forma singură o legătură stabilă. Dacă însă cei doi atomi a, b sînt identici sau foarte puțin diferiți astfel încît cele două structuri să aibă energii foarte apropiate, atunci poate interveni fenomenul de rezonanță, care va facilita interacția dintre cei doi atomi, cu formarea unei legături stabile. Legătura, datorată rezonanței de tipul a : b, a. :b constituie legătura trielectronică care obișnuit se reprezintă prin simbolul a... b. Cînd

între atomii a, b mai există şi alte legături, se marchează alături de legătura trielectronică, spre exemplu a.... b. Două molecule de forma a.... b au o energie foarte apropiată de a sistemului ă—b—b—ă, cu o legătură covalentă în plus. Energia de formare a dimerului putînd fi atît pozitivă cît şi negativă, dimerizarea nu se prezintă ca un fenomen necesar, ceea ce experienţa confirmă.

Din consideraţiile de mai înainte rezultă că pentru formarea legăturilor trielectronice se cer îndeplinite aceleaşi condiţii ca şi pentru formarea legăturilor monoelectronice : identitatea sau cel puţin asemănarea atomilor constituenţi a, b. Din analiza diferenţelor de energie dintre structurile în rezonanţă rezultă că se pot forma legături trielectronice stabile între atomi deosebiţi dacă diferenţa dintre electronegativităţile lor nu trece de 0,5. Această condiţie poate fi satisfăcută de sistemele[1]) F_2^+, Cl_2^-, Cl_2^+, O_2^- NO, O_3^-, FO, Cl O_2... Producerea şi formularea lor au fost menţionate în § XII, 6. De observat, în încheiere, că o legătură mono, bi- sau trielectronică implică o orbitală stabilă de la fiecare din cei doi atomi şi unu, doi sau trei electroni.

6. MOLECULE POLIATOMICE

Aplicarea metodei orbitalelor moleculare la molecule poliatomice ridică, în primul rînd, problema repartizării nucleelor şi electronilor din straturile de valenţă între aceste orbitale. Pentru concretizarea problemei să considerăm molecula de metan CH_4. Din cei 10 electroni din moleculă, doi formează stratul complet *K* al atomului de carbon. Dacă am urma procedeele utilizate la moleculele biatomice ar trebui ca ceilalţi 8 electroni să ocupe orbitale moleculare policentrice care îmbrăţişează toate cele 5 nuclee (1de carbon şi 4 de hidrogen). Dar o asemenea abordare a problemei nu este necesară în cazul de faţă. Într-adevăr, aşa cum s-a arătat în § XII, legătura C—H are proprietăţi caracteristice ca energie de legătură, polaritate... care, în hidrocarburile alifatice variază relativ puţin de la moleculă la moleculă. Deoarece aceste proprietăţi depind de distribuţia electronilor, este greu de explicat reproductibilitatea legăturii C—H şi relativa sa independenţă faţă de natura substituenţilor la atomul de carbon în timp ce orbitalele moleculare trebuie să fie foarte sensibile faţă de aceştia. Singura ieşire din această dilemă constă în a admite şi în molecule poliatomice, cum sînt parafinele, *orbitale moleculare* bicentrice, *localizate* [2]). Fiecare din legăturile dintr-o moleculă poliatomică devine astfel asemănătoare legăturilor studiate în § XXII, 3—4 şi § XXIII, 4.

O justificare pentru utilizarea orbitalelor moleculare localizate decurge din criteriul acoperirii maxime. Să o ilustrăm în cazul moleculei de apă H_2O. Orbitalele atomice din care urmează să se obţină funcţii de undă prin L C A O sînt cele două orbitale 1*s* ale atomilor de hidrogen H_1 şi H_2 şi orbitalele 2 p_x, 2p_y din atomul de oxigen : fig. XXIII—14. Planul H O H,

[1]) Un număr mare de sisteme este amănunţit analizat de L. PAULING : op. cit., p. 343—363.
[2]) F. HUND, *Z. Physik*, **73**, *1*, 565 (1931) ; **74**, *1*, 429 (1932).

care este planul $X\,O\,Y$, coincide cu planul hîrtiei. Atomul de oxigen se află în originea axelor. Electronul $2\,p_z$ din atomul de oxigen nu se poate combina cu orbitale $1s$ de hidrogen din cauza antisimetriei sale cu planul $X\,O\,Y$ iar electronul $2s$ din atomul de oxigen este prea strîns legat şi nu mai poate participa la formarea moleculei. Să plasăm atomii de hidrogen pe direcţiile orbitalelor $2p_x$, $2p_y$. O puternică acoperire are atunci loc între H_1 şi $2p_x$ şi între H_2 şi $2p_y$ şi nici o altă acoperire între alte orbitale. Şi astfel, în loc să formăm o singură combinare a celor 4 orbitale atomice vom forma două orbitale moleculare localizate, de forma:

$$\psi_I = \psi(H_1) + \lambda\psi(O : 2p_x)\,;\ \psi_{II} = \psi(H_2) + \lambda\,\psi(O : 2p_y). \quad \text{(XXIII, 6—1}$$

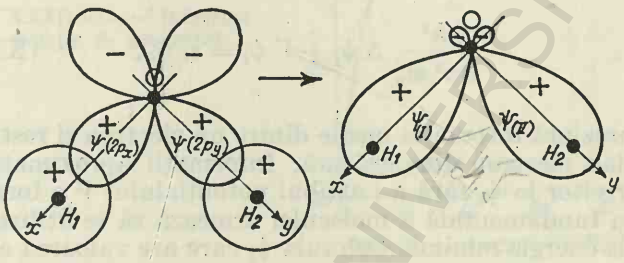


Fig. XXIII—14. — Orbitalele moleculare în H_2O.

Aceste orbitale sînt reprezentate în dreapta figurii. Într-o primă aproximaţie ele sînt independente una de alta şi unul din atomii de hidrogen poate fi înlocuit cu alţi atomi ori radicali într-una din orbitale fără a altera sensibil cealaltă orbitală: în legătura O — H electronilor le revin funcţii de undă caracteristice. Independenţa orbitalelor moleculare localizate decurge din ortogonalitatea orbitalelor atomice $2p_x$, $2p_y$:

$$\int \psi(O : 2p_x)\psi(O : 2p_y)\mathrm{d}\tau = 0\,,$$

de unde absenţa lor totală de acoperire.

Orbitalele atomice p_x, p_y fiind perpendiculare între ele, cele două legături OH ar urma să formeze un unghi drept, aşa cum s-a arătat şi în § XXII, 5. Unghiul este ceva mai mare, din cauza repulsiei dintre protoni. Într-adevăr, din momentul de dipol al apei (de 1,51 D) rezultă că fiecărui atom de hidrogen îi revine o sarcină electrică pozitivă egală cu 0,32 e. Se adaugă apoi hibridizarea perechilor de electroni neparticipanţi din atomul de oxigen prin care legătura O — H se întăreşte iar unghiul de valenţă creşte.

În acelaşi fel se poate trata formarea moleculei de amoniac NH_3, de hidrogen fosforat PH_3 sau arseniat AsH_3 precum şi a moleculelor altor substanţe *saturate*. Au fost elaborate în acest scop atît metode teoretice cît şi semiempirice de calcul care formează deja obiectul unei bogate bibliografii [1]).

[1]) R. G. Clark, E. T. Stewart, op. cit., p. 118; J. Ladik, op. cit., p. 280—287.

O clasă importantă de combinaţii saturate este reprezentată prin parafine. Pentru tratarea lor, molecula este descompusă în nuclee (corpuri atomice) şi legături. Regiunile cuprinse între două nuclee vecine corespund legăturilor localizate C — C şi C — H. La acestea se adaugă regiunile din jurul nucleelor adică al atomilor de carbon.

Ca exemplu de legătură localizată să tratăm legătura centrală din butanul normal $H_5C_2 — C_2H_5$. Conform consideraţiilor de mai înainte, o putem privi ca problemă a doi electroni cu spin opus. Cei doi electroni se mişcă în cîmpul nucleelor de carbon şi al legăturilor vecine. Existînd 2 electroni, sînt necesare două orbitale pentru descrierea legăturii. Fie ψ_i una dintre orbitalele moleculare asociată cu legătura considerată. Ea poate satisface o ecuaţie de forma :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_0}\Delta\psi_i + V\psi_i = \varepsilon_i\psi_i, \qquad \text{(XXIII, 6—2)}$$

în care V reprezintă interacţia medie dintre un electron şi restul moleculei, inclusiv celălalt electron din legătură. Informaţii aproximative utile se pot obţine privitor la ψ_i fără a-i atribui potenţialului V o formă explicită. Pentru starea fundamentală a moleculei urmează să se utilizeze orbitalele care conduc la energia minimă. Orbitala ψ_1 care are valoarea cea mai coborîtă trebuie luată de două ori. Funcţia de undă a legăturii are forma :

$$\psi\,(M_1, M_2) = \psi_1(M_1)\;\psi_1(M_2), \qquad \text{(XXIII, 6—3)}$$

în care M_1 şi M_2 reprezintă punctele în care sînt localizate cele două nuclee adiacente legăturii. La această condiţie corespunde aproximaţia :

$$E_1 = 2\,\varepsilon_1. \qquad \text{(XXIII, 6—4)}$$

Dacă neglijăm contribuţia la potenţial datorată părţilor din moleculă depărtate de cele două centre considerate, E_1 reprezintă energia legăturii localizate între aceste centre. Scheletul carbonic al butanului fiind format din legături localizate aproximativ identice, energia sa rezultă din însumarea energiilor celor 4 legături corespunzătoare.

În rezumat, pentru caracterizarea repartiţiei de electroni în molecule saturate se folosesc orbitale moleculare localizate :

$$\psi_i = c_{i1}\psi_1 + c_{i2}\psi_2 \quad (i = 1, 2), \qquad \text{(XXIII, 6—5)}$$

în care ψ_1, ψ_2 sînt orbitale atomice, care pot fi şi orbitale *hibride*. Principalul avantaj al *hibridizării* constă în sporirea caracterului direcţional care, potrivit principiului acoperirii maxime, duce la întărirea legăturii. Importantă este îndeosebi compararea dintre diferiţi hibrizi din orbitale atomice s, p (§ XXII, 5) şi integralele lor de acoperire. În figura XXIII—15 este dată valoarea integralei de acoperire dintre doi atomi (bunăoară de carbon) în funcţie de procentul din caracterul s în hibrizii ψ_a, ψ_b presupuşi fiecare de forma $s + \lambda p$. Ca orbitale s şi p au fost luate orbitalele Slater (§ XXIII, 1) iar sarcina nucleară efectivă $\overset{*}{Z}$ este legată de distanţa internucleară prin relaţia $\overset{*}{Z}r_{ab} = 8{,}0$. De reţinut este faptul că deşi în stare pură atît s cît

și p se acoperă sub 0,5 ; printr-o hibridizare convenabilă integrala de acoperire trece de 0,8. Acoperirea maximă are loc în jurul hibridizării sp, ceea ce sugerează că legăturile sp sînt mai tari decît sp^2 sau sp^3. Datele privind legătura C—H confirmă această concluzie. Într-adevăr energia

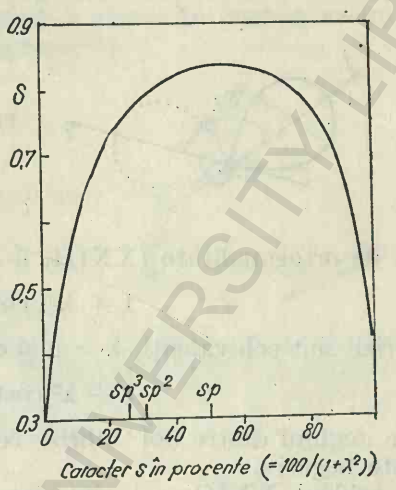


Fig. XXIII—15. — Integrala S în funcție de procentul s.

legăturii C H din acetilenă (care este un hibrid sp) este mai mare decît a aceleiași legături din etilenă (hibrid sp^2), superioară la rîndul său legăturii C H din metan (hibrid sp^3).

În cele trei hibridizări fundamentale s, p descrise în § XXII, 5, orbitalele atomice hibride sînt echivalente. Această condiție nu este totdeauna îndeplinită ci se întîlnesc grade intermediare de hibridizare, cînd nu toate orbitalele rezultate din hibridizare sînt echivalente. Toate sînt însă ortogonale. Condiția de ortogonalitate rezultă din următoarele considerații. Orice hibrid sp care are valoare maximă în direcția i trebuie să fie de forma :

$$s + \lambda p_i , \qquad \text{(XXIII, 6—6)}$$

în care coeficientul de hibridizare λ oglindește ponderea relativă a contribuțiilor s, p. Un al doilea hibrid, asociat direcției j (fig. XXIII—16) va fi :

$$s + \mu p_j . \qquad \text{(XXIII, 6—7)}$$

Condiția de ortogonalitate este :

$$\int (s + \lambda p_i)\ (s + \mu p_j)\ \mathrm{d}\tau = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—8)}$$

Cum s, p_i și p_j sînt normalizate, rezultă :

$$\int s^2\, \mathrm{d}\tau = \int p_i^2\, \mathrm{d}\tau = 1 ; \quad \int p_i p_j\, \mathrm{d}\tau = \cos \vartheta_{ij} \qquad \text{(XXIII, 6—9)}$$

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

ϑ_{ij}, unghiul dintre cele două direcţii i, j, rezultă din faptul că p_j putînd fi tratată ca vector, este descompusă în componenta $p_i \cos\vartheta_{ij}$ în direcţia i şi $p_i \sin\vartheta_{ij}$ în direcţia perpendiculară pe i. Totodată :

$$\int s\, p_i \, d\tau = \int s\, p_j \, d\tau = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—10)}$$

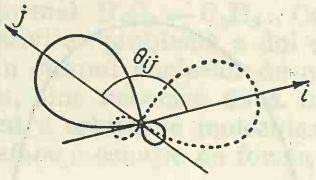


Fig. XXIII—16. —Hibrizi ortogonali.

Condiţia de ortogonalitate (XXIII, 6—8) devine :

$$1 + \lambda\mu \cos\vartheta_{ij} = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—11)}$$

Cînd hibrizii sînt echivalenţi, $\lambda = \mu$ şi ecuaţia precedentă ia forma :

$$1 + \lambda^2 \cos\vartheta_{ij} = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—12)}$$

Deoarece unghiul dintre doi hibrizi reali nu poate fi mai mic de 90°, $\cos\vartheta_{ij}$ este negativ.

În tabloul XXIII — 4 sînt date valorile coeficientului λ pentru hibridizările fundamentale *sp*.

TABLOUL XXIII—4

Valorile coeficientului λ *pentru hibridizări s, p*

Hibridizarea	Diagonală *sp*	Trigonală sp^2	Tetragonală sp^3
Exemple	Acetilena	Etilena	Metanul
λ	1	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$
Unghiul de valenţă	180°	120°	109°28′

Cînd atomii legaţi de atomul de carbon sînt diferiţi, hibrizii sînt şi ei neechivalenţi. Astfel în CH_3Cl, coeficientul de hibridizare λ are o valoare pentru trei hibrizi şi o altă valoare μ pentru al patrulea hibrid. Potrivit ecuaţiei (XXIII, 6—12) aceste valori sînt legate între ele.

Aşa cum s-a menţionat în §XXII, 5, hibridizarea diagonală şi trigonală se întîlneşte frecvent la dihalogenuri metalice şi trihalogenuri. De asemenea hibridizarea tetragonală (tetraedrică) nu este limitată la atomul de carbon ci apare la Si şi Ge ale căror straturi de valenţă au configuraţii electronice asemănătoare cu a carbonului.

Hibridizarea permite de asemenea explicarea aşa-numitei *tensiuni de ciclu* care se întîlneşte la compuşi cum este ciclopropanul în care trei grupe CH_2 sînt aşezate simetric în vîrfurile unui triunghi echilateral : fig. XXIII—17. Lipsind dublele legături, ne-am aştepta ca hibridizarea să dea

naștere la cîte 4 hibrizi la fiecare atom de carbon, orientați spre atomi asociați corespunzători. Această cerință este ușor de îndeplinit de electronii din legăturile C — H dar nu poate fi îndeplinită de cei din legăturile C — C deoarece doi hibrizi nu pot forma unghiuri mai mici de 90°. Convenabil s-ar dovedi $\vartheta = 22°$, ceea ce ar duce la un unghi de 104° ($2 \times 22° + 60°$) între hibrizi. Orbitalele dintre 2 atomi de carbon vecini nu mai au aceeași direcție : *legătura este încovoiată.*

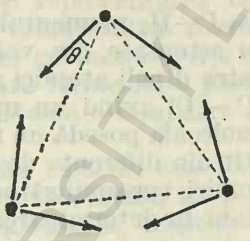


Fig. XXIII—17. — Ciclopropan.

Micșorarea acoperirii orbitalelor corespunde la o pierdere de energie, evaluată de 7,5 eV pe moleculă. Pentru orbitalele reprezentate în figură prin săgeți energia crește cu 1,5 eV. Diferența de 6 eV reprezintă *energia de tensiune*, determinată prin măsurători calorimetrice.

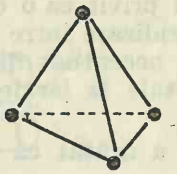


Fig. XXIII—18. — Molecula P_4.

Tensiune și energie de tensiune se întîlnește la molecula P_4 dar fără legătură cu fenomenul de hibridizare. Molecula P_4 are forma unui tetraedru regulat, cu unghiurile egale cu 60° : fig. XXIII — 18. Legătura între atomii de fosfor este asemănătoare celei din molecula de N_2, prin electroni p. Cum orbitalele p fac între ele unghiuri de 90°, legăturile din P_4 trebuie să fie în mod necesar încovoiate. Unghiul de încovoiere pare a fi de 19°,30′ iar pierderea de energie datorată reducerii acoperirii este de 0,77 eV pe legătură.

Spre deosebire de orbitalele componente s, p, ..., orbitala hibridă nu posedă simetrie centrală. Într-adevăr, să considerăm orbitala hibridă : $N(s + \lambda p_x)$. Neglijînd integrala S, factorul de normalizare este dat de expresia : $N^2 = (1 + \lambda^2)^{-1}$. Distanța $\bar{x}$ dintre centrul hibridului și nucleu este deci :

$$\bar{x} = \int x \frac{(s + \lambda p_x)^2}{1 + \lambda^2} \, d\tau = \frac{\bar{x}_s + \lambda^2 \bar{x}_p + 2\lambda \bar{x}_{sp}}{1 + \lambda^2}. \quad \text{(XXIII, 6—13)}$$

Cum $\bar{x}_s$ și $\bar{x}_p$ sînt nule fiindcă reprezintă centrele orbitalelor atomice, rezultă :

$$\bar{x} = \frac{2\lambda}{1 + \lambda^2} \bar{x}_{sp} = \frac{2\lambda}{1 + \lambda^2} \int x \, \psi(s) \, \psi(p_x) \, d\tau. \quad \text{(XXIII, 6—14)}$$

Pentru orbitalele s ($\lambda = 0$) şi p ($\lambda = \infty$), $\bar{x}$ se anulează dar păstrează o valoare finită pentru hibrizii formaţi din s şi p, cu o valoare maximă în hibrizii diagonali, pentru $\lambda = 1$.

Din această asimetrie decurg consecinţe importante. Astfel, odată cu hibridizarea, ia naştere cîte un *dipol atomic* pentru fiecare electron, de moment $\mu = e\,\bar{x}$. Pentru a obţine momentul de dipol al unei legături polare trebuie să adăugăm şi momentul atomic de dipol. De aceea, într-o legătură ca C—H, momentul de dipol poate avea o direcţie $\overset{+}{C}\rightarrow\overset{}{H}$ contrară celei aşteptate din valorile electronegativităţilor. În molecula de CH_4 cei patru dipoli atomici au un moment rezultant nul. În CH_3Cl însă, legătura C — Cl avînd un moment de dipol diferit de al celorlalte trei legături, molecula posedă un moment de dipol. Momentul de dipol C — Cl provine atît din diferenţa de electronegativitate cît şi din contribuţia dipolilor atomici corespunzători. Această contribuţie joacă în general un rol important în determinarea momentului de dipol al moleculelor.

O altă consecinţă importantă a hibridizării rezultă din compararea relaţiilor (XXII, 1 — 35) şi (XXIII, 6 — 6). În prima se ţinea seamă de polarizarea orbitalelor atomice 1 s în apropierea nucleelor. În a doua, de formarea orbitalei hibride din orbitalele atomice s, p. Termenul $x\,e^{-\frac{Z^* r_a}{a_0}}$ poate fi privit ca o orbitală p iar orbitala de polarizare (XXII, 1 — 35), ca hibridizare între orbitala s şi p. În felul acesta, orbitala hibridă fiind mai accentuat direcţionată, acoperirea este mai pronunţată decît între orbitale 1s iar legătura dintre atomii a, b iese finalmente întărită.

Pauling [1]) a arătat că pentru descrierea moleculelor Li_2, Na_2..., legătura :

$$[(2s_a + \lambda\, 2p_a) + (2s_b + \lambda 2p_b)]^2, \quad \text{(XXIII, 6 — 15)}$$

rezultată din hibridizarea 2s, 2p la fiecare nucleu, se dovedeşte cu mult mai adecvată decît legătura s pură :

$$(2s_a + 2s_b)^2. \quad \text{(XXIII, 6 — 16)}$$

Procentul din caracterul p în legăturile Li_2... are următoarele valori :

Li_2	Na_2	K_2	Rb_2	Cs_2
14,0	6,8	5,5	5,0	5,5

Din principiul variaţional rezultă că nu există şi nu pot exista legături s pure. Cele mai bune orbitale se obţin prin hibridizarea s, p. Concluzia este valabilă şi pentru metoda legăturilor de valenţă.

Din consideraţiile de mai înainte rezultă că hibridizarea reprezintă cel mai eficace procedeu pentru păstrarea noţiunii de legătură localizată. Dacă în CH_4 spre exemplu vrem ca legătura CH să conste din asocierea orbitalei atomului de hidrogen cu o anumită orbitală a atomului de carbon, trebuie să alegem o orbitală hibridă constituită din orbitalele atomice

[1]) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, A, 196, 343 (1949).

s și *p*. Odată aceasta aleasă, urmează din principiul acoperirii maxime că o altă schemă de asociere tot așa de bună este aproape exclusă. Deci hibridizarea se prezintă totodată ca mijloc de limitare a rezonanței, chiar dacă o rezonanță reziduală mai poate rămâne, datorată posibilității reduse pentru o altă schemă de asociere.

În molecule ca CH_4, H_2O rezonanța reziduală este limitată: moleculele constau din legături localizate formate din perechi de electroni. În alte molecule însă situația se schimbă și reprezentarea curentă de legătură prin pereche de electroni își pierde valabilitatea. Asemenea molecule includ tensiuni interne sau impedimente geometrice. Așa sînt moleculele cu duble legături și cele aromatice care formează o parte majoră din conținutul chimiei organice. În aceste sisteme o localizare efectivă a tuturor legăturilor este imposibilă.

În moleculele cu duble legături, una din legături este formată din electroni π. Dublele legături pot fi izolate (ca în etilenă, 1,4-pentadienă) sau pot alterna cu legături simple (ca în butadienă, benzen). În figura XXIII — 19 este dată formularea cîtorva combinații din această cate-

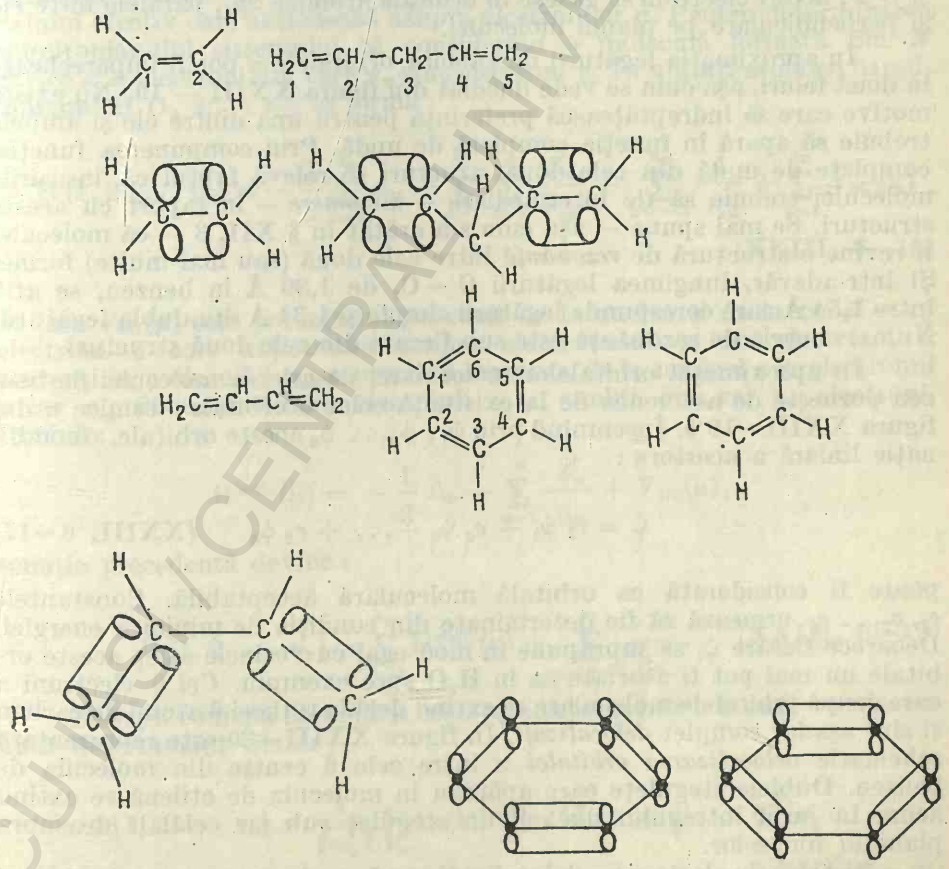


Fig. XXIII—19. — Compuși cu duble legături.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

gorie și structura orbitalelor π corespunzătoare. Așa cum rezultă din figură, atomii de carbon care participă la duble legături izolate se află în starea de hibridizare sp^2. Legăturile sînt deci formate prin orbitale hibride sp^2 care fac între ele unghiuri de 120°, pe cînd orbitalele π sînt perpendiculare pe planul legăturilor σ. În 1,4-pentadienă, cele două duble legături sînt despărțite printr-un atom de carbon hibridizat sp^3.

Benzenul cu legăturile sale conjugate reprezintă un caz deosebit de interesant. Numeroase date experimentale (structura cu ajutorul razelor X, proprietățile spectrale...) dovedesc că atomii de carbon se află la vîrfurile unui hexagon regulat plan iar cei 6 atomi de hidrogen se află în același plan, dar în afara hexagonului și așezați așa ca toate unghiurile de valență să aibă 120°. Atomii de carbon sînt deci în stare de hibridizare sp^2. Legăturile C—C și C—H sînt legături σ localizate, care pot fi descrise atît în aproximația legăturilor de valență cît și a orbitalelor moleculare. În afară de electronii care participă la formarea legăturilor σ, mai rămîne însă un total de 6 electroni care constituie orbitalele nehibridizate, cîte una pentru fiecare atom de carbon. Dacă se ia ca plan al moleculei planul $X\,O\,Y$, acești electroni se găsesc în orbitale atomice $2p_z$, paralele între ele și perpendiculare pe planul moleculei.

În aproximația legăturii de valență, orbitalele π pot fi împerecheate în două feluri, așa cum se vede imediat din figura XXIII — 19. Nu există motive care să îndreptățească preferința pentru una dintre ele și ambele trebuie să apară în funcția completă de undă. Prin compunerea funcției complete de undă din cele două structuri se relevă faptul că însușirile moleculei trebuie să fie intermediare — *mezomere* — în raport cu aceste structuri. Se mai spune — așa cum s-a arătat în § XII, 3 — că moleculei îi revine o structură de *rezonanță* între cele două (sau mai multe) forme. Și într-adevăr, lungimea legăturii C — C, de 1,39 Å în benzen, se află între 1,54 Å care corespunde legăturii simple și 1,34 Å din dubla legătură. Numai energia de rezonanță este sub fiecare din cele două structuri.

În aproximația orbitalelor moleculare, descrierea moleculei de benzen pornește de asemenea de la existența celor 6 orbitale atomice π din figura XXIII—19 *b*. Însemnînd prin ψ_1, $\psi_2 \ldots$ ψ_6 aceste orbitale, o combinație liniară a acestora:

$$\psi = c_1\,\psi_1 + c_2\,\psi_2 + \ldots + c_6\,\psi_6 \qquad \text{(XXIII, 6—17)}$$

poate fi considerată ca orbitală moleculară acceptabilă. Constantele $c_1, c_2 \ldots c_6$ urmează să fie determinate din condiția de minim a energiei. Deoarece fiecare ψ_i se suprapune în mod egal cu vecinele sale, aceste orbitale nu mai pot fi asociate ca în H_2O spre exemplu. Cei 6 electroni π care ocupă orbitalele moleculare se extind deci la toți cei 6 atomi de carbon și sînt așadar complet *delocalizați*. În figura XXIII—20 este reprezentată schematic *delocalizarea orbitalei* π între cele 6 centre din molecula de benzen. Dublele steguleț care apăreau în molecula de etilenă se extind acum în jurul întregului nucleu, un steguleț sub iar celălalt deasupra planului nucleelor.

Sisteme de electroni π delocalizați se găsesc în numeroase alte hidrocarburi (naftalină, antracen, fenantren...), în combinații organice care

conţin şi alţi atomi în afară de carbon şi hidrogen (piridină, pirimidină...), precum şi în derivaţii acestora. Aceste combinaţii au cîteva caracteristici comune:

— atomii care dispun de orbitale π sînt vecini; nucleele lor se află, în acelaşi plan; orbitalele π sînt paralele între ele.

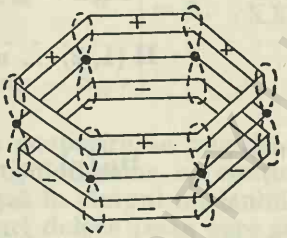


Fig. XXIII—20.—Orbitala moleculară π în benzen.

Din cauză că moleculele care conţin electronii π delocalizaţi constau din mulţi atomi, introducerea în calcul a tuturor electronilor constituie o problemă dificilă. De aceea, cu puţine excepţii, se consideră explicit numai influenţa nucleelor (a corpurilor atomice) şi a electronilor σ asupra potenţialului efectiv care acţionează asupra electronilor π. Pentru determinarea hamiltonianului sistemului să considerăm o moleculă formată din N nuclee şi n electroni din care n_π sînt electroni π. În unităţi atomice hamiltonianul H $(1, 2, \ldots n_\pi)$ ia forma:

$$\mathrm{H}(1, 2, \ldots n_\pi) = -\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{n_\pi}\Delta_\mu - \sum_{\mu=1}^{n_\pi}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\mu}} + \sum_{\mu<\nu=1}^{n_\pi}\frac{1}{r_{\nu\mu}} + \sum_{\mu=1}^{n_\pi} V_{\mathrm{ef.}}(\mu) \qquad \text{(XXIII, 6—18)}$$

în care $V_{\mathrm{ef.}}(\mu)$ este potenţialul provenit de la nuclee şi de la cei $n - n_\pi$ electroni σ care acţionează asupra electronului μ din electronii π prezenţi în moleculă; $r_{\alpha\mu}$ reprezintă distanţa de la nucleul α la electronul μ iar $r_{\nu\mu}$ distanţa dintre electronii ν, μ, ambii din cei n_π electroni. Punînd:

$$\mathrm{H}^{\mathrm{nucl.}}(\mu) = -\frac{1}{2}\Delta_\mu - \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\mu}} + V_{\mathrm{ef.}}(\mu),$$

ecuaţia precedentă devine:

$$\mathrm{H}(1, 2, \ldots n_\pi) = \sum_{\mu=1}^{n_\pi}\mathrm{H}^{\mathrm{nucl.}}(\mu) + \sum_{\mu<\nu=1}^{n_\pi}\frac{1}{r_{\nu\mu}}. \qquad \text{(XXIII, 6—19)}$$

Funcţia comună de undă a celor n_π electroni poate fi pusă sub forma unui determinant Slater:

$$\psi(1, 2, \ldots n_\pi) = \frac{1}{\sqrt{n_\pi!}}\sum_{P_\pi}(-1)^{P_\pi}\mathrm{P}_\pi\,|\,\psi_1^\pi(1)\,\psi_2^\pi(2)\ldots\psi_{n_\pi}^\pi(n_\pi)\,|\,, \qquad \text{(XXIII, 6—20)}$$

în care $\psi_1^\pi, \ldots \psi_{n_\pi}^\pi$ sînt spin-orbitale ale electronilor π. Factorul care conține coordonatele spațiale este orbitala moleculară; ea se extinde la toți atomii care dau orbitale moleculare.

În aproximația lui Hückel [1], asupra căreia ne vom opri mai întîi, se înlocuiește hamiltonianul din (XXIII, 6—18) prin expresia mai simplă:

$$H(1, 2, \ldots n_\pi) = \sum_\mu H_{ef.}(\mu), \qquad \text{(XXIII, 6—21)}$$

unde

$$H_{ef.}(\mu) = -\frac{1}{2}\Delta_\mu + V_{ef.}(\mu).$$

Potențialul efectiv $V_{ef.}(\mu)$, în afară de acțiunea nucleelor și a electronilor σ asupra electronului μ, conține și acțiunea celorlalți electroni π asupra acestuia. Punînd funcția de undă ψ sub forma unui produs:

$$\psi(1, 2, \ldots n_\pi) = \psi_1^\pi(1)\ \alpha(1)\ \psi_1^\pi(2)\ \beta(2) \ldots \psi_{n_\pi/2}^\pi(n_\pi)\ \beta(n_\pi), \qquad \text{(XXIII, 6—22)}$$

ecuația lui Schrödinger:

$$H\psi = E_\pi \psi$$

se desface în ecuații Schrödinger monoelectronice.

$$H_{ef.}(\mu)\ \psi_i(\mu) = \varepsilon_i\ \psi_i(\mu). \qquad \text{(XXIII, 6—23)}$$

Pentru o pătură electronică închisă, cînd fiecare orbitală moleculară ψ_i este ocupată de 2 electroni cu spin antiparalel, este valabilă relația:

$$E_\pi = 2 \sum_{i=1}^{n_{\pi/2}} \varepsilon_i. \qquad \text{(XXIII, 6—24)}$$

În aproximația Hückel, orbitala moleculară ψ_i este dată printr-o L C A A O — M O:

$$\psi_i = \sum_{q=1}^{N_\pi} c_{iq}\ \varphi_q, \qquad \text{(XXIII, 6—25)}$$

în care φ_q este orbitala π a atomului q iar N_π este numărul atomilor care posedă electroni π. Aplicînd metoda variațională și punînd:

$$\alpha_p = \int \overset{*}{\varphi}_p H_{ef.} \varphi_p \mathrm{d}\tau; \quad \beta_{pq} = \int \overset{*}{\varphi}_p H_{ef.}\ \varphi_q\, \mathrm{d}\tau; \quad S_{pq} = \int \overset{*}{\varphi}_p\ \varphi_q\, \mathrm{d}\tau,$$

[1] E. Hückel, *Z. Physik*, **60**, 423 (1930); **70**, 204 (1931); **72**, 310 (1931); **76**, 628 (1932).

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

ecuația seculară (XVII, 2—12) devine :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - S_{11}\varepsilon & \beta_{12} - S_{12}\varepsilon \ldots\ldots \beta_{1q} - S_{1q}\varepsilon \\ \beta_{21} - S_{21}\varepsilon & \alpha_2 - S_{22}\varepsilon \ldots\ldots \beta_{2q} - S_{2q}\varepsilon \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \beta_{q1} - S_{q1}\varepsilon & \beta_{q2} - S_{q2}\varepsilon \ldots\ldots \alpha_q - S_{qq}\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(XXIII, 6—26)}$$

În aproximația Hückel, integralele de acoperire se neglijează afară de cazul $p = q$, cînd $S_{pq} = 1$. Integralele coulombiene α_p conțin ca termen comun energia unui electron care se mișcă în cîmpul nucleului p, așa cum este descris de φ_p. În cazul unei legături delocalizate care se extinde la mai multe nuclee identice, toți termenii α_p pot fi puși egali între ei adică :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \ldots = \alpha_q.$$

Integralele de schimb β_{pq} pot avea valori importante numai pentru nuclee vecine ; celelalte pot fi neglijate. Celor diferite de zero li se poate atribui valoarea comună β :

$$\beta_{12} = \beta_{23} = \ldots\ldots = \beta_{21} = \beta\,; \quad \beta_{13} = \beta_{24} = \ldots = 0.$$

În urma acestor simplificări ecuația (XXIII, 6—26) devine :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & 0 & 0 & \ldots 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & \ldots \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(XXIII, 6—27)}$$

Rezolvînd-o se pot determina valorile energiei și constantele c_{iq}. Ecuația are q rădăcini reale de forma :

$$\alpha - \varepsilon_j = - m_j \beta\,, \ (j = 1, \ldots q).$$

$$\varepsilon_j = \alpha + m_j \beta\,.$$

Deoarece β este negativ, valori negative ale energiei ($m_j > 0$) corespund la orbitale moleculare liante ; valori negative ale coeficientului m_j corespund la orbitale antiliante ; pentru $m_j = 0$, orbitala moleculară este neliantă.

Urmează cîteva aplicații ale aproximației lui Hückel [1]).

[1]) A. Streitwieser jr., „Molecular Orbital Theory for organic chemists", New York — London, 1961, p. 39.
R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *op. cit.*, p. 52.
T.E. Peacock, „Electronic Properties of Aromatic and Heterociclic Molecules", London — New York, 1965, p. 13.

Pentru etilenă, ecuația seculară (XXIII, 6—27) ia forma simplă:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—28)}$$

Împărțind fiecare element prin β și punînd $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = m$, rezultă:

$$\begin{vmatrix} m & 1 \\ 1 & m \end{vmatrix} = m^2 - 1 = 0 .$$

De aici $m = \pm 1$ și în consecință $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$, $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$. Cei doi electroni existenți intră, cu spin opus, în orbitala de energie $\alpha + \beta$. Energia totală E_π este egală cu $2(\alpha + \beta)$. Cum energia celor doi electroni în orbitalele izolate $2p$ ale carbonului este 2α, energia legăturii π este 2β.

Al doilea exemplu îl formează butadiena, care reprezintă cel mai simplu sistem de două duble legături conjugate. Ecuația seculară are acum forma:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—29)}$$

Procedînd ca în exemplul precedent, rezultă:

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0 . \qquad \text{(XXIII, 6—30)}$$

Dezvoltînd determinantul, se obține ecuația bipătrată:

$$m^4 - 3m^2 + 1 = 0 \qquad \text{(XXIII, 6—31)}$$

care se rezolvă punînd:

$$m^2 = x .$$

Ecuația (XXIII, 6—31) ia forma:

$$x^2 - 3x + 1 = 0 ,$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ale cărei rădăcini fiind :

$$x_1 = \frac{3+\sqrt{5}}{2} = \frac{1+5+2\sqrt{5}}{4} = \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2,$$
$$x_2 = \frac{3-\sqrt{5}}{2} = \frac{1+5-2\sqrt{5}}{4} = \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^2, \qquad \text{(XXIII, 6—32)}$$

se obţin imediat rădăcinile ecuaţiei bipătrate :

$$m_1 = -\sqrt{x_1},\ m_2 = -\sqrt{x_2},\ m_3 = \sqrt{x_2},\ m_4 = \sqrt{x_1},$$

adică :

$$m_1 = \frac{-1-\sqrt{5}}{2}, \quad m_3 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2},$$
$$m_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2}, \quad m_4 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}. \qquad \text{(XXIII, 6—33)}$$

Rezultă astfel următoarele valori pentru ε, în ordine crescătoare :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta = \alpha + 1{,}618\ \beta,$$
$$\varepsilon_2 = \alpha - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta = \alpha + 0{,}618\ \beta,$$
$$\varepsilon_3 = \alpha + \frac{1-\sqrt{5}}{2}\beta = \alpha - 0{,}618\ \beta, \qquad \text{(XXIII, 6—34)}$$
$$\varepsilon_4 = \alpha - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\beta = \alpha - 1{,}618\ \beta.$$

Energia legăturii delocalizate E_π, în starea fundamentală a moleculei, ia valoarea :

$$E_\pi = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 4{,}472\ \beta. \qquad \text{(XXIII, 6—35)}$$

Energia obţinută este mai mare decît energia a două molecule de etilenă, din care putem considera formată molecula de butadienă. Diferenţa reprezintă energia cheltuită pentru a delocaliza cele două perechi de electroni, iniţial localizaţi în cele două duble legături izolate. Această energie, numită *energie de delocalizare*, ajunge la 0,472 β pentru butadienă.

După o clasificare importantă pentru tema de faţă, hidrocarburile sînt împărţite în *alternante* şi *nealternante*. Pentru a facilita clasificarea, atomii de carbon sînt şi ei împărţiţi în două grupe : *s* (starred) şi *u* (unstarred). Hidrocarburile alternante sînt hidrocarburi conjugate, plane care

nu conţin cicluri cu număr impar de nuclee, în care atomii s de carbon au numai vecini u şi invers. Dacă molecula conţine un ciclu cu număr impar de nuclee, ea este nealternantă. În hidrocarburile alternante cu număr par de nuclee, poziţiile s şi u sînt în număr egal : $n_s = n_u$. În figura XXIII — 21 este dat cîte un exemplu de hidrocarbură alternantă şi nealternantă :

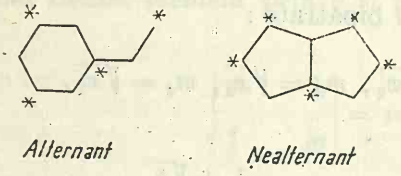


Fig. XXIII—21. — Sistem alternant şi nealternant.

Se poate arăta [1]) că în molecule alternante, rădăcinile ecuaţiei seculare şi orbitalele apar în perechi :

$$m = \pm\mu, \pm\mu', \pm\mu'', \ldots \qquad \text{(XXIII, 6—36)}$$

La oricare orbitală de energie $\varepsilon_j = \alpha + m_j\beta$ corespunde o alta a cărei energie este $\varepsilon_j' = \alpha - m_j\beta$. În aproximaţia Hückel, numărul orbitalelor este egal cu numărul atomilor de carbon. Dacă acesta este impar şi molecula este alternantă, se obţine un număr impar de orbitale. Pentru una din acestea $m_j = 0$: este orbitala neliantă. Asemenea orbitale neliante se află în unii radicali obţinuţi de la hidrocarburi conjugate (alil, benzil) sau complexe tranziţionale (H_3).

Pentru a determina coeficienţii din orbitalele moleculare care corespund la fiecare energie, urmează să trecem de la ecuaţiile secul are la ecuaţiile simultane respective, pe care să le rezolvăm după introducerea expresiilor energiei. Astfel, din (XXIII, 6—28) rezultă pentru etilenă :

$$\begin{aligned} c_1 m + c_2 &= 0\,, \\ c_1 + c_2 m &= 0\,. \end{aligned} \qquad \text{(XXIII, 6—37)}$$

Pentru $m = -1$, rezultă :

$$-c_1 + c_2 = 0\,; \quad c_1 = c_2$$

Din condiţia de normalizare se obţine :

$$c_1^2 = c_2^2 = 1$$

Deci :

$$c_1 + c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

[1]) C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 140 (1940).

Se obține astfel orbitala liantă :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2), \quad \varepsilon_1 = \alpha + \beta . \qquad \text{(XXIII, 6—38)}$$

În același fel se obține orbitala antiliantă :

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2), \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta . \qquad \text{(XXIII, 6—39)}$$

Pentru butadienă, la determinantul secular corespunde sistemul :

$$\left.\begin{aligned} c_1 m + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2 m + c_3 &= 0 \\ c_2 + c_3 m + c_4 &= 0 \\ c_3 + c_4 m &= 0 \end{aligned}\right\} . \qquad \text{(XXIII, 6—40)}$$

Pentru prima orbitală $m = -\frac{1+\sqrt{5}}{2}$. Efectuînd calculele se obțin relațiile :

$$c_2 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} c_1 ,$$

$$c_3 = -c_1 + c_2 \frac{1+\sqrt{5}}{2} = \frac{1+\sqrt{5}}{2} c_1 ,$$

$$c_3 - \frac{1+\sqrt{5}}{2} c_4 = 0 ,$$

$$c_4 = \frac{2}{1+\sqrt{5}} c_3 = \frac{2}{1+\sqrt{5}} \cdot \frac{1+\sqrt{5}}{2} c_1 = c_1 .$$

(XXIII, 6—41)

Ținînd seamă de relația de normalizare rezultă :

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1 . \qquad \text{(XXIII, 6—42)}$$

Din (XXIII, 6—41) și (XXIII, 6—42) se obțin coeficienții :

$$c_1 = c_4 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} = 0{,}371 ; \quad c_2 = c_3 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}} = 0{,}600 .$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă următoarea orbitală moleculară:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5+\sqrt{5}}}\left[\varphi_1 + \frac{1+\sqrt{5}}{2}(\varphi_2+\varphi_3) + \varphi_4\right]. \qquad \text{(XXIII, 6—43)}$$

TABLOUL XXIII—5

Coeficienții din orbitalele moleculare ale butadienei

m	c_1	c_2	c_3	c_4	
m_1	0,371	0,600	0,600	0,371	$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}618\,\beta$
m_2	0,600	0,371	−0,371	−0,600	$\varepsilon_2 = \alpha + 0{,}618\,\beta$
m_3	0,600	−0,371	−0,371	+0,60	$\varepsilon_3 = \alpha - 0{,}618\,\beta$
m_4	0,371	−0,600	−0,600	−0,371	$\varepsilon_4 = \alpha - 1{,}618\,\beta$

Procedînd în același fel și pentru celelalte valori ale raportului m se obține tabloul XXIII—5 pentru valorile numerice ale coeficienților $c_1 \ldots c_4 \ldots$ Cunoscîndu-i, se pot forma imediat orbitalele moleculare $\psi_1 \ldots\ldots \psi_4$.

Să calculăm acum, în aproximația Hückel, energia orbitalelor și coeficienții din orbitalele benzenului. Determinantul secular corespunzător este:

$$\begin{vmatrix} \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-\varepsilon \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—44)}$$

Împărțind prin β și punînd $\frac{\alpha-\varepsilon}{\beta} = m$, determinantul ia forma:

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—45)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dezvoltînd determinantul şi rezolvînd în raport cu m se obţin 6 rădăcini : $\alpha \pm 2\beta$ şi de două ori ($\alpha \pm \beta$). Înlocuirea acestor valori în ecuaţia seculară conduce la determinarea coeficienţilor şi a orbitalelor moleculare corespunzătoare :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6), \qquad \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6), \quad \varepsilon_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6), \qquad \varepsilon_3 = \alpha + \beta$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(-\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6), \qquad \varepsilon_4 = \alpha - \beta$$

$$\varphi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6), \quad \varepsilon_5 = \alpha - \beta$$

$$\varphi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6), \qquad \varepsilon_6 = \alpha - 2\beta$$

(XXIII, 6—46)

Energia E_π este acum :

$$E_\pi = 2\sum \varepsilon_j = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3$$

j extinzîndu-se la jumătate din orbitale, la cele de cea mai coborită energie.

O mărime importantă care permite cunoaşterea distribuţiei de sarcină electronică în moleculele nesaturate este *densitatea de electroni* π. Pentru deducerea expresiei sale să reamintim că probabilitatea ca un electron să se afle în elementul de volum $d\tau$ este egală cu $\overset{*}{\psi}\psi\, d\tau$, unde ψ este valoarea funcţiei normalizată de undă în elementul de volum. Orbitalele moleculare fiind funcţii reale de undă, produsul $\overset{*}{\psi}\psi$ poate fi înlocuit prin ψ^2. Pentru o orbitală ψ dată de combinaţia liniară de orbitale atomice φ :

$$\psi = \sum_r c_r \varphi_r ,$$

se obţine pentru densitatea electronică :

$$\int \psi^2 d\tau = \int (\sum c_r \varphi_r)^2 d\tau = \int \sum c_r^2 \varphi_r^2 d\tau + \int \sum_r \sum_{s \neq r} c_r c_s \varphi_r \varphi_s d\tau .$$

(XXIII, 6—47)

Din condiţia de ortogonalitate rezultă :

$$\int \psi_r \psi_s d\tau = 0 , \quad \text{cînd } r \neq s .$$

În consecință :

$$\int \psi^2 \, d\tau = \int \sum c_r^2 \varphi_r^2 \, d\tau = \sum c_r^2 \int \varphi_r^2 \, d\tau . \quad \text{(XXIII, 6—48)}$$

Dar $\int \varphi_r^2 \, d\tau$ reprezintă probabilitatea de a găsi un electron π în regiunea spațiului asociată orbitalei atomice φ_r ; ea este egală cu unitatea. În aproximația Hückel, c_r^2 redă astfel probabilitatea ca un electron dintr-o orbitală moleculară să fie asociat orbitalei atomice φ_r sau, c_r^2 este densitatea electronică din orbitala moleculară la atomul r.

Densitatea electronică totală q_r este suma densităților electronice cu care contribuie fiecare orbitală moleculară :

$$q_r = \sum_j n_j c_{jr}^2 , \quad \text{(XXIII, 6—49)}$$

c_{jr} fiind coeficientul privitor la atomul r din orbitala moleculară j, ocupată de n_j electroni. Suma se extinde la toate orbitalele moleculare.

În butadienă spre exemplu fiecare orbitală ψ este ocupată de 2 electroni. Deci :

$$q_1 = 2\, c_{11}^2 + 2\, c_{21}^2 = 2 \times 0{,}371^2 + 2 \times 0{,}60^2 = 0{,}275 + 0{,}720 \sim 1{,}00 ,$$

$$q_2 = 2\, c_{12}^2 + 2\, c_{22}^2 = 2 \times 0{,}60^2 + 2 \times 0{,}371^2 = 0{,}720 + 0{,}275 \sim 1{,}00 .$$

În virtutea simetriei se obține același rezultat și pentru atomii 3 și 4 : la fiecare atom din butadienă densitatea electronică este egală cu unitatea.

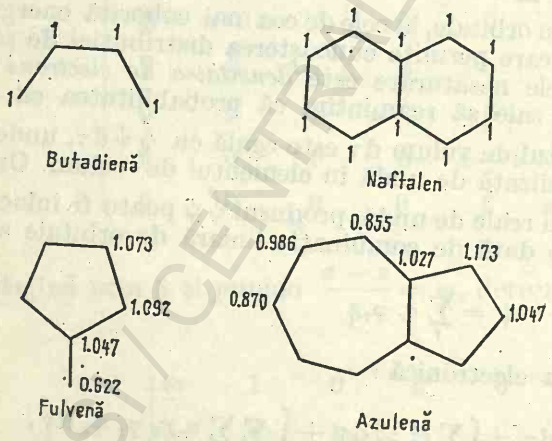


Fig. XXIII—22.— Distribuția electronică în cîteva hidrocarburi.

Coulson și Rushbrooke [1]) au arătat că în hidrocarburile alternante pare (butadienă, naftalină) și în radicalii impari, densitatea electronică este egală cu unitatea în fiecare centru, pe cînd în sistemele nealternante diferă de unitate. Distribuția electronică de sarcină în cîteva hidrocarburi este ilustrată în figura XXIII — 22.

[1]) C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, op. cit.

Coulson [1] a introdus mărimea numită *ordin de legătură* π. Se numește *ordin parțial* al legăturii $r - s$ din orbitala j și se notează p_{rs}^{j}, mărimea :

$$p_{rs}^{j} = c_{jr}\, c_{js}\,. \qquad \text{(XXIII, 6—50)}$$

Ordinul total de legătură (sau ordinul de legătură) π este definit prin relația :

$$p_{rs}^{\pi} = \sum n_j\, c_{jr}\, c_{js}\,, \qquad \text{(XXIII, 6—51)}$$

în care n_j este numărul total de electroni din orbitala j.

În etilenă spre exemplu :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,; \quad p_{12} = c_1\, c_2 = 1\,.$$

În butadienă :

$$p_{12} = 2\ (0{,}371 \times 0{,}600) + 2\ (0{,}600 \times 0{,}317) = 0{,}889\,,$$

$$p_{23} = 2\ (0{,}600 \times 0{,}600) + 2\ [0{,}371 \times (-0{,}371)] = 0{,}445\,.$$

Legătura dublă 1—2 are un ordin superior (dublu) de legătură față de legătura simplă 2—3.

În aceste molecule (etilenă, butadienă) există atît legături π cît și legături σ. Legătura σ fiind localizată i se atribuie ordinul 1. Ordinul total de legătură ia astfel valoarea :

$$p_{rs} = p_{rs}^{\sigma} + p_{rs}^{\pi} = 1 + p_{rs}^{\pi}\,. \qquad \text{(XXIII, 6—52)}$$

Benzenul oferă un exemplu mai interesant. Dacă se calculează ordinul de legătură utilizînd orbitalele (XXIII, 6—46) se obține același ordin pentru toate legăturile din moleculă, egal cu 2/3. Dublele legături în loc să alterneze cu legăturile simple cum ar fi de așteptat după formularea clasică, molecula de benzen conține 6 legături echivalente. Rezultatul oglindește delocalizarea maximă a electronilor din legătura π.

În tabloul XXIII—6 este dat ordinul de legătură pentru cîteva molecule.

TABLOUL XXIII—6

Ordinul de legătură din cîteva molecule

	Etilena	Butadiena		Benzenul	Acetilena
		1—2 ; 3—4	2—3		
p_{rs}^{π}	1,000	0,889	0,445	0,667	2,000
p_{rs}^{σ}	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
p_{rs}	2,000	1,889	1,445	1,667	3,000

[1]) C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 169**, 413 (1939).

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acetilenă sînt două legături π în unghi drept, fiecăreia revenindu-i un ordin de legătură egal cu unitatea.

Existența unei conexiuni între ordinul de legătură π și caracterul de dublă legătură îndreptățește căutarea unei relații între lungimea legăturilor și ordinele de legătură. O asemenea relație a fost dedusă de Coulson [1]:

$$x = s - \frac{s - d}{1 + k\,(1 - p)/p}\,. \qquad \text{(XXIII, 6—53)}$$

În această relație s este lungimea unei legături simple „naturale" iar d lungimea unei legături duble; k este un parametru care trebuie determinat din date experimentale. Se pot utiliza valorile lui x, lungimea legăturii și p de la etilenă, benzen și grafit (care are ordinul de legătură egal cu 0,535 și x egal cu 1,421 Å) pentru a determina valorile celor două necunoscute s, k. Se obțin valorile: $s = 1{,}515$ Å, iar $k = 1{,}05$ Å. În figura XXIII—23 este reprezentată grafic dependența dintre lungimea legăturii și ordinul de legătură.

Un alt mod de a defini ordinul de legătură, lungimea legăturii și dependența dintre acestea a fost schițat în § XII, 4.

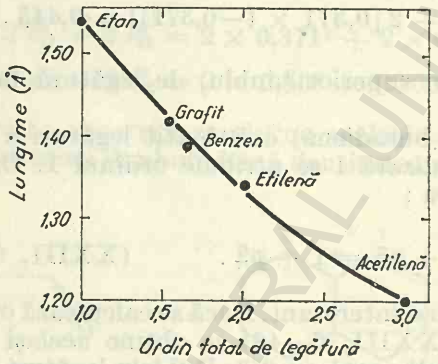


Fig. XXIII—23. —Dependența dintre ordinul și lungimea de legătură.

În încheiere vor fi considerate alte cîteva aproximații care reprezintă dezvoltări și îmbunătățiri ale metodei lui Hückel. Introducerea integralelor de acoperire poate fi privită ca o primă completare a acestei metode. Ele sînt considerate egale pentru atomii vecini și nule pentru ceilalți. Introdusă de Mulliken, Riecke și Brown [2], metoda este denumită curent *aproximația lui Wheland* [3].

Pentru butadienă, la care ne vom referi pentru expunerea noii aproximații, determinantul secular are forma:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon & 0 & 0 \\ \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon & 0 \\ 0 & \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon & \beta - S\varepsilon \\ 0 & 0 & \beta - S\varepsilon & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0\,. \qquad \text{(XXIII, 6—54)}$$

[1] C.A. Coulson, op. cit.
[2] R. S. Mulliken, C. Riecke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 40 (1941).
[3] G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2025 (1941).

Punînd $\gamma = \beta - S\alpha$, determinantul devine:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \gamma + S(\alpha - \varepsilon) & 0 & 0 \\ \gamma + S(\alpha - \varepsilon) & \alpha - \varepsilon & \gamma + S(\alpha - \varepsilon) & 0 \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—55)}$$

Împărțind fiecare termen prin $\gamma + S(\alpha - \varepsilon)$ și introducînd mărimea m definită prin ecuația:

$$m = \frac{\alpha - \varepsilon}{\gamma + S(\alpha - \varepsilon)}, \qquad \text{(XXIII, 6—56)}$$

determinantul ia forma simplă:

$$\begin{vmatrix} m & 1 & 0 & 0 \\ 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 \\ 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—57)}$$

Din (XXIII, 6—56) rezultă:

$$\varepsilon = \alpha - \frac{m}{1 - mS}\gamma. \qquad \text{(XXIII, 6—58)}$$

Punînd:

$$\frac{m}{1 - mS} = m', \qquad \text{(XXIII, 6—59)}$$

ecuația precedentă devine:

$$\varepsilon = \alpha - m'\gamma. \qquad \text{(XXIII, 6—60)}$$

În aproximația Wheland, expresia $\varepsilon = \alpha + m\beta$ din aproximația Hückel se înlocuiește prin $\varepsilon = \alpha - m'\gamma$.

În tabloul XXIII—7 sînt date, pentru comparație, energiile orbitalelor moleculare ale butadienei rezultate atît neglijînd integrala S cît și în urma includerii sale în calcule. Pentru integrala de acoperire S s-a luat valoarea 0,25. Pentru m au fost utilizate valorile din (XXIII, 6—33). Wheland a arătat că coeficienții c_{ij} din orbitalele moleculare, în noua

BUCUREȘTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aproximaţie pot fi deduşi din coeficienţii Hückel corespunzători, cu ajutorul relaţiei :

$$c'_{ij} = \frac{1}{\sqrt{1 - S\,mj}}\, c_{ij}. \qquad \text{(XXIII, 6—61)}$$

În urma includerii integralei S, coeficienţii dintr-o orbitală Hückel determinată se înmulţesc cu un factor constant. Se poate arăta [1]) de asemenea că sarcinile electronice şi ordinul de legătură din moleculele alternante nu se schimbă prin trecerea de la aproximaţia simplă la această din urmă aproximaţie.

TABLOUL XXIII—7

Energiile orbitalelor butadienei

fără S	incluzînd S
$\varepsilon_1 = \alpha + 1{,}618\,\beta$	$\alpha + 1{,}152\,\gamma$
$\varepsilon_2 = \alpha + 0{,}618\,\beta$	$\alpha + 0{,}535\,\gamma$
$\varepsilon_3 = \alpha - 0{,}618\,\beta$	$\alpha - 0{,}730\,\gamma$
$\varepsilon_4 = \alpha - 1{,}618\,\beta$	$\alpha - 2{,}720\,\gamma$

O altă aproximaţie a fost elaborată de Pauling şi Wheland [2]) pentru tratarea unor combinaţii heterociclice, cu duble legături conjugate (piridină, chinolină) sau a unor hidrocarburi substituite (toluen, fenol). Pentru schiţarea metodei vom considera exemplul C_5H_5X în care o grupă CH din molecula de benzen este înlocuită printr-un atom X care poate furniza un electron la legătura delocalizată (ca în piridină). Diferenţa dintre C_5H_5X şi benzen constă în prezenţa unui corp atomic X în prima moleculă, diferit de atomul de carbon.

Pentru a ţine seamă de această diferenţă se introduce în calcule o integrală coulombiană α_X, pentru atomul X, diferită de α_C asociată atomilor de carbon precum şi o integrală de schimb β_{CX} pentru legătura C—X dintre atomul X şi un atom vecin de carbon, diferită firește de β_{CC} asociată legăturii dintre doi atomi de carbon vecini. Pentru ceilalţi parametri sînt menţinute valorile din aproximaţia Hückel. Atît diferenţa dintre α_X şi α_C cît şi dintre β_{CX} şi β_{CC} este exprimată în unităţi β_{CC} cu ajutorul relaţiilor :

$$\alpha_X = \alpha_C + \xi_X\,\beta_{CC},\quad \beta_{CX} = \eta_{CX}\,\beta_{CC}. \qquad \text{(XXIII, 6—62)}$$

Pentru legătura delocalizată din C_5H_5X, determinantul secular poate fi scris sub forma :

$$\begin{vmatrix}
\alpha_C + \xi_X\,\beta_{CC} - \varepsilon & \eta_{CX}\,\beta_{CC} & 0 & 0 & 0 & \eta_{CX}\,\beta_{CC} \\
\eta_{CX}\,\beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} & 0 & 0 & 0 \\
0 & \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} & 0 & 0 \\
0 & 0 & \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} \\
\eta_{CX}\,\beta_{CC} & 0 & 0 & 0 & \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon
\end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—63)}$$

[1]) B. H. Chirgwin, C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A 201**, 196 (1950).
[2]) L. Pauling, G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2086 (1935).

Divizînd fiecare element prin β_{CC} şi făcînd schimbarea de variabilă :

$$m = \frac{\alpha_C - \varepsilon}{\beta_{CC}} \qquad \text{(XXIII, 6—64)}$$

determinantul ia forma :

$$\begin{vmatrix} m + \xi_X & \eta_{CX} & 0 & 0 & 0 & \eta_{CX} \\ \eta_{CX} & m & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & m & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & m & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & m & 1 \\ \eta_{CX} & 0 & 0 & 0 & 1 & m \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—65)}$$

Rezolvînd ecuaţia se pot obţine valorile rădăcinilor m. Energiile ε_j ale orbitalelor au forma cunoscută :

$$\varepsilon_j = \alpha_C - m_j \beta_{CC}. \qquad \text{(XXIII, 6—66)}$$

Moleculei iniţiale heteroatomul X îi imprimă proprietăţi noi dintre care una va fi considerată mai de aproape. Să presupunem în acest scop că nucleul X are sarcină nucleară mai mare decît nucleul atomului de carbon. Sarcina nucleară nefiind complet ecranată de electroni, nucleul X va atrage mai tare electronii decît cel de carbon şi în consecinţă α_X va fi mai negativă decît α_C. Cum β_{CC} este negativ, ξ_X va fi pozitiv. Dacă X ar atrage mai slab electronii decît atomul de carbon ξ_X ar lua valori negative. Tendinţa unui atom de a atrage electroni caracterizează *electronegativitatea sa.*

Deoarece la o valoare mai negativă a integralei coulombiene α corespunde o electronegativitate mai mare, se poate raporta diferenţa dintre integralele α la diferenţa dintre electronegativităţile x_X şi x_C, conform relaţiei :

$$\alpha_X - \alpha_C = M\,(x_X - x_C)\,\beta_{CC}. \qquad \text{(XXIII, 6—67)}$$

Numeroase argumente pledează pentru această relaţie [1]). Laforgue [2]) a arătat că este plauzibil să se ia $M = 1$. Utilizînd scara electronegativităţilor § XII, 3 (tabloul XII—8`, se poate determina ξ_X :

$$\xi_X = x_X - x_C. \qquad \text{(XXIII, 6—68)}$$

Pentru piridină, spre exemplu, se obţine $\xi_N = 0{,}5$.

---

[1]) R. S. Mulliken, *J. Chim. phys.*, 46, 497, 675 (1949).
[2]) A. Laforgue, *J. Chim. phys.*, 46, 568 (1949).

Pentru a determina parametrul η_{CX} să adăugăm doi electroni la o legătură simplă C—C pentru a o transforma într-o dublă legătură [1]). Cei doi electroni pot fi trataţi în aproximaţia L C A O—M O. Determinantul secular este :

$$\begin{vmatrix} \alpha_C - \varepsilon & \beta_{CC} \\ \beta_{CC} & \alpha_C - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Cea mai mică valoare a energiei ε fiind :

$$\varepsilon_1 = \alpha_C + \beta_{CC}, \qquad \text{(XXIII, 6—69)}$$

energia celor doi electroni este :

$$2\varepsilon_1 = 2\alpha_C + 2\beta_{CC}. \qquad \text{(XXIII, 6—69')}$$

Termenul $2\beta_{CC}$ reprezintă aproximativ energia noii legături formată prin adăugarea celor 2 electroni. Dar 2 β_{CC} măsoară totodată diferenţa dintre energia E_{dCC} a unei duble legături C = C şi energia E_{sCC} a unei simple legături C—C. Deci

$$\beta_{CC} = \frac{E_{dCC} - E_{sCC}}{2}. \qquad \text{(XXIII, 6—70)}$$

Extinzînd rezultatul şi asupra legăturii CX, putem scrie :

$$\beta_{CX} = \frac{E_{dCX} - E_{sCX}}{2}, \qquad \text{(XXIII, 6—71)}$$

E_{dCX} fiind aşadar energia dublei legături C = X, iar E_{sCX} energia legăturii simple C—X. Din (XXIII, 6—62), (XXIII, 6—70) şi (XXIII, 6—71) rezultă :

$$\eta_{CX} = \frac{E_{dCX} - E_{sCX}}{E_{dCC} - E_{sCC}}. \qquad \text{(XXIII, 6—72)}$$

Utilizînd datele din § XII, 3 (tablourile XII—6 şi XII—10), se obţine pentru piridină, spre exemplu, $\eta_{CN} = 1{,}20$.

Pentru aplicarea concretă a aproximaţiei lui Hückel, este necesară evaluarea integralelor α şi β. Calculul lor matematic poate fi efectuat numai pentru sisteme deosebit de simple. În aceste condiţii integralele α şi β trebuie reţinute doar ca simpli parametri cărora urmează să li se atribuie valori numerice cu totul empirice.

1) J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), **A. 158**, 280 (1931).

Integrala de legătură β poate fi evaluată din energia de rezonanţă (energia de delocalizare). În § XII, 3 s-a arătat, spre exemplu, că în molecula de benzen energia de rezonanţă între cele două structuri Kekulé este de circa 40 kcal/mol. Măsurători mai exacte duc la o valoare de 36 kcal/mol, care va fi utilizată în cele ce urmează. Pe de altă parte, s-a arătat mai sus că energia legăturii π din etilenă este egală cu 2β. Pentru o structură Kekulé izolată, cu 3 duble legături, energia totală a legăturilor π din benzen ar trebui să fie egală cu 6β. În realitate, potrivit ecuaţiei (XXIII, 6—46), energia acestor legături este 8β. Energia 2β care provine din deloca-

TABLOUL XXIII—8

Energii de rezonanţă şi valori β ale cîtorva hidrocarburi

Molecula	Energie de rezonanţă		
	În unit. β	Exp. kcal/mol	β kcal/mol
Benzen	2	36	18,0
Naftalină	3,684	61	16,6
Difenolul	4,38	71,2	16,3
Antracen	5,314	83,5	15,7
Fenantren	5,44	91,3	16,8
Tetracen	6,932	110,0	15,9
Crisen	7,190	116,5	16,2

TABLOUL XXIII—9

k în funcţie de lungimea r

r, în Å	*k*
1,20	1,38
1,33	1,11
1,35	1,09
1,397	1,00
1,45	0,91
1,48	0,87
1,54	0,78

lizarea dublelor legături este energia de rezonanţă (de delocalizare). Rezultă astfel pentru β o energie de 18 kcal/mol, în benzen. În naftalină, care are 5 duble legături, energia legăturilor π pentru o structură Kekulé este 10 β. În aproximaţia Hückel se obţine însă o valoare egală cu 13,684 β. Egalînd diferenţa de 3,684 β cu energia experimentală de rezonanţă care atinge 61 kcal/mol, rezultă β = 16,6 kcal/mol, în bun acord cu cea obţinută pentru benzen. În tabloul XXIII—8 sînt date energiile de rezonanţă şi parametrii β pentru cîteva hidrocarburi. Valorile rezultate pentru β, fără a fi concordante, sînt perfect comparabile ceea ce justifică una dintre premisele aproximaţiei lui Hückel conform căreia integrala β are valoare constantă între atomii vecini şi nulă în rest. Premisa ar fi riguros exactă dacă legăturile ar avea lungimi egale în aceste molecule. Pentru îmbunătăţirea teoriei ar fi necesară deci cunoaşterea unei relaţii funcţionale între β şi lungimea legăturii. Au fost propuse mai multe relaţii de acest fel [1]). Dintre acestea vom menţiona aici numai relaţia sugerată de Mulliken, Riecke şi Brown [2]):

$$\beta = k\,\beta_0, \qquad \text{(XXIII, 6—73)}$$

în care k este un număr adimensional; β este exprimat în unităţi standard β_0. Dependenţa constantei k de lungimea legăturii, r, este redată [3]) în tabloul XXIII—9.

---

[1]) A. Streitwieser Jr., op. cit., p. 103.
T. E. Peacock, op. cit., p. 71.
[2]) R.S. Mulliken, C. A. Riecke, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 41 (1941).
[3]) R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.*, **46**, 497 (1949). *J. Phys. Chem.*, **56**, 295(1952).

Pentru a pune în evidenţă influenţa variaţiei integralei β cu lungimea legăturii, asupra energiei orbitalelor să reluăm problema butadienei, ale cărei lungimi de legătură sînt :

$$\underset{1,34\text{Å}}{H_2C} = \underset{1,48\text{Å}}{CH} - \underset{1,34\text{Å}}{CH} = CH_2$$

Utilizînd datele din tabloul XXIII—9 rezultă $k_{C=C} = 1,1$ şi $k_{C-C} = 0,9$. Determinantul secundar ia atunci forma :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & 0,9\ \beta & 0 & 0 \\ 1,1\beta & \alpha - \varepsilon & 0,9\ \beta & 0 \\ 0 & 0,9\ \beta & \alpha - \varepsilon & 1,1\ \beta \\ 0 & 0 & 1,1\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIII, 6—74)}$$

Rezolvînd determinantul se obţin rădăcinile $\alpha \pm 1,64\ \beta$ şi $\alpha \pm 0,74\ \beta$ faţă de $\alpha \pm 1,618\ \beta$ şi $\alpha \pm 0,618\ \beta$ cînd integralele β sînt considerate egale între ele. Energia E_π este acum egală cu $4\alpha + 4,76\ \beta$ faţă de $4\alpha + 4,472\ \beta$ pentru integralele β egale. Diferenţa, fără a fi excesivă, este apreciabilă. Dacă dublele legături ale butadienei ar fi localizate, E_π ar fi $4\alpha + 4,40\ \beta$ şi energia de delocalizare se reduce la $0,36\ \beta$, cu o descreştere simţitoare comparativ cu $0,47\ \beta$ pentru integralele β egale.

Integrala α, la rîndul său, nu poate avea o valoare constantă α_0 pentru toţi atomii de carbon dintr-o reţea π dacă au o densitate electronică $q \neq 1$. Într-adevăr, dacă $q < 1$, sarcina pozitivă netă arată că ecranarea pe electron este redusă şi atracţia coulombiană la nucleu este mărită. Pentru un asemenea atom de carbon, α va avea o valoare mai negativă. Dimpotrivă, un atom de carbon cu o densitate electronică $q > 1$, va avea o valoare mai puţin negativă pentru α. Pentru a lega valoarea integralei α de sarcină electronică Wheland şi Mann au propus formula :

$$\alpha_r = \alpha_0 + (1 - q_r)\ \omega\beta_0, \qquad \text{(XXIII, 6—75)}$$

în care ω este un parametru adimensional, ale cărui valori variază de la 0,33 la 1,8, valoarea intermediară 1,4 fiind cea mai bine fundamentată. Celelalte mărimi din formulă au semnificările cunoscute.

*

Metodele de aproximaţie schiţate mai înainte, începînd cu aproximaţia lui Hückel, reprezintă forma *simplă* a metodei orbitalelor moleculare L C A O. În toate aceste metode, electronii sînt consideraţi independenţi şi interacţia de repulsie dintre ei este neglijată. Aproximaţii mai bune se pot obţine însă ţinînd seamă de repulsia dintre electroni, prin includerea termenului $\Sigma \frac{e^2}{r_{ij}}$ sau a termenilor echivalenţi. Metodele care îndeplinesc această condiţie constituie versiunea *avansată* a metodei orbitalelor moleculare. În aplicarea metodei M O avansată au fost elaborate următoarele principale variante :

1) Metoda orbitalelor moleculare, procedeul cîmpului self-consistent (S C F M O) în care tratarea poate fi pur teoretică (fără a include mărimi empirice) sau semiempirică.

2) Metoda orbitalelor moleculare antisimetrizată cu interacție de configurație (A S M O C I) de asemenea teoretică sau semiempirică.

În cele ce urmează va fi sch ţată numai ASMO CI semiempirică, în aproximația Pariser-Parr [1]) care constituie cea mai cuprinzătoare abordare a metodei.

Pentru o moleculă care conține n electroni π, operatorul lui Hamilton este dat de (XXIII, 6—19) pe care îl vom scrie sub forma :

$$H = H^{nuclee} + \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{r_{ij}}, \qquad \text{(XXIII, 6—76)}$$

în care :

$$H^{nuclee} = \Sigma H^{nuclee}(i), \qquad \text{(XXIII, 6—77)}$$

iar $\frac{e^2}{r_{ij}}$ este repulsia electrostatică dintre electronii i, j din cei n electroni π. La rîndul său $H^{nuclee}(i)$ se compune din operatorul energiei cinetice $T(i)$ pentru electronul i și din operatorul energiei potențiale în cîmpul nucleelor :

$$H^{nuclee}(i) = T(i) + U^{nuclee}(i). \qquad \text{(XXIII,6—78)}$$

De ceilalți electroni, diferiți de π, se ține seamă prin termenul $U^{nuclee}(i)$: este așa-numita *aproximație a electronilor* π.

Funcția de undă pentru sistemul celor n electroni este construită din produse de funcții normalizate, antisimetrizate de forma :

$$\Phi_\Lambda = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} (\varphi_1\alpha)^1 & (\varphi_1\beta)^1 & (\varphi_2\alpha)^1 \dots \\ (\varphi_1\alpha)^2 & (\varphi_1\beta)^2 & (\varphi_2\alpha)^2 \dots \\ (\varphi_1\alpha)^3 & (\varphi_1\beta)^3 & (\varphi_2\alpha)^3 \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}, \qquad \text{(XXIII, 6—79)}$$

în care Λ indică *configurația* spin-orbitalei, caracterizează adică atribuirea electronului la orbitala moleculară φ_i de spin α ori β. Orbitala moleculară φ_i va fi constituită din combinații liniare ortonormalizate de orbitale atomice χ_p a mai multor nuclee :

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p . \qquad \text{(XXIII, 6—80)}$$

Valoarea energiei funcției de undă Φ_Λ este dată de formula :

$$E_\Lambda = \int \overset{*}{\Phi}_\Lambda H \Phi_\Lambda \, d\tau = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K'_{ij}), \qquad \text{(XXIII, 6—81)}$$

[1]) R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 466, 767 (1953); R. G. Parr, „Quantum Theory of Molecular Electronic Structure", New York, 1964, p. 241—256.

unde :

$$I_i = \int \overset{*}{\varphi}_i (1)\, H^{\text{nuclee}} (1)\, \varphi_i (1)\, d\tau \qquad \text{(XXIII, 6—82)}$$

reprezintă *energia nucleelor* pentru orbitala φ_i ;

$$J_{ij} = \int \overset{*}{\varphi}_i (1)\, \overset{*}{\varphi}_j (2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i (1)\, \varphi_j (2)\, d\tau \qquad \text{(XXIII, 6—83)}$$

este *integrala coulombiană* între orbitalele φ_i, φ_j, iar

$$K_{ij} = \int \overset{*}{\varphi}_i (1)\, \overset{*}{\varphi}_j (2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i (2)\, \varphi_j (1)\, d\tau \qquad \text{(XXIII, 6—84)}$$

este *integrala de schimb* între φ_i şi φ_j, cu observaţia că $K'_{ij} = K_{ij}$ dacă φ_i şi φ_j au acelaşi spin în Φ_Λ ; $K'_{ij} = 0$ dacă φ_i, φ_j au spin diferit.

Dacă Φ_Λ este o bună aproximaţie pentru funcţia Ψ_S a celor n electroni π care caracterizează starea electronică actuală S a sistemului, energia poate fi calculată din ecuaţia (XXIII, 6—81). În caz contrar este necesar să se considere interacţii de configuraţie, efectuînd un calcul variaţional liniar în care Φ_Λ sînt funcţiile de plecare :

$$\Psi_S = A_1 \Phi_1 + A_2 \Phi_2 + \ldots \qquad \text{(XXIII, 6—85)}$$

Energia rezultă din determinantul secular :

$$| H_{mn} - S_{mn} E | = 0, \qquad \text{(XXIII, 6—86)}$$

iar coeficienţii A_m, din rezolvarea sistemului de ecuaţii simultane :

$$\Sigma A_m [H_{mn} - S_{mn} E] = 0, \quad n = 1, 2, \ldots . \qquad \text{(XXIII, 6—87)}$$

Generalizînd ecuaţiile (XXIII, 6—82) — (XXIII, 6—84) se poate scrie :

$$I_{ij} = \int \overset{*}{\varphi}_i (1)\, H^{\text{nuclee}} (1)\, \varphi_j (1)\, d\tau \qquad \text{(XXIII, 6—88)}$$

pentru integralele nucleelor şi

$$\int \overset{*}{\varphi}_i (1)\, \overset{*}{\varphi}_k (2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j (1)\, \varphi_i (2)\, d\tau \qquad \text{(XXIII, 6—89)}$$

pentru integralele de repulsie dintre electroni.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (XXIII, 6—80) și (XXIII, 6—88) rezultă :

$$H_{pq}^{\text{nuclee}} = \int \overset{*}{\chi}_p (1)\, \mathrm{H}^{\text{nuclee}} (1)\ \chi_q (1)\, \mathrm{d}\tau. \quad \text{(XXIII, 6—90)}$$

De aici :

$$\alpha_p = H_{pp}^{\text{nuclee}} = \int \overset{*}{\chi}_p (1)\ \mathrm{H}^{\text{nuclee}} (1) \chi_p (1)\ \mathrm{d}\tau\,, \quad \text{(XXIII, 6—91)}$$

$$\beta_{pq} = H_{pq}^{\text{nuclee}} = \int \overset{*}{\chi}_p (1)\, \mathrm{H}^{\text{nuclee}} (1)\ \chi_q (1)\, \mathrm{d}\tau. \quad \text{(XXIII, 6—92)}$$

Valoarea integralelor coulombiene este luată din potențiale de ionizare; integralele de rezonanță β_{pq} sînt egalate cu zero cînd p și q nu sînt vecini ca și în aproximația Hückel. O simplificare importantă constă de asemenea în neglijarea integralelor de acoperire între orbitalele atomice.

Fără a urmări în continuare calculele să menționăm că integralele de repulsie între electroni sînt reduse la combinații liniare de integrale de orbitale atomice de forma $\int \overset{*}{\chi}_p (1) \overset{*}{\chi}_q (2) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_p (2) \chi_q (1)\, \mathrm{d}\tau$. Problema se reduce astfel la evaluarea unui număr mic de integrale în a căror expresie intră orbitale atomice, toate fiind integrale de repulsie coulombiană.

Pariser și Parr au aplicat metoda cu excelente rezultate la etilenă și benzen arătînd că metoda de aproximație propusă redă rezultatele obținute cu ajutorul metodelor teoretice exacte. Metoda redă, de asemenea, foarte exact spectrele electronice ale etilenei, butadienei,benzenului, piridinei, pirimidinei, pirazinei și stirazinei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXIV

LEGĂTURA COORDINATIVĂ

În § XII, 6 au fost schiţate teoriile legăturii coordinative apărute înaintea teoriilor cuantice ale legăturii chimice. În acest capitol urmează să fie prezentate pe scurt teoriile cuantice ale legăturii coordinative. Combinaţiile coordinative pe care le vom avea în vedere provin de la elementele tranziţionale, elemente cu straturi electronice *d* sau *f* incomplete. Ele se grupează în mai multe serii tranziţionale. Prima serie cuprinde elementele de la scandiu la cupru (Sc → Cu) în care stratul $3d$ se completează. În a doua serie tranziţională, de la ytriu la argint (Y → Ag) se completează stratul $4d$. A treia serie tranziţională, de la lantan la aur (La → Au) implică electroni $5d$. La seriile menţionate se adaugă elementele pămînturilor rare, de la ceriu la luteţiu (Ce → Lu) şi actinidele, începînd cu toriul (Th →) în care se completează respectiv straturile $4f$ şi $5f$. Acordînd în cele ce urmează o atenţie mai deosebită structurilor provenite de la elementele care conţin electroni *d*, redăm în tabloul alăturat configuraţiile electronice ale straturilor exterioare incomplete pentru primele trei serii de elemente tranziţionale [1], precum şi ale atomilor şi ionilor apropiaţi. Prin *T* s-au notat termenii spectrali fundamentali, iar prin *I*, potenţialele de ionizare. La prima serie, straturile complete conţin electronii $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6$, la a doua serie, electronii $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6$ şi electronii $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6$ la a treia serie.

Pentru tratarea problemelor ridicate de natura legăturii coordinative şi pentru explicarea proprietăţilor combinaţiilor complexe au fost şi sînt aplicate următoarele metode [2] :

Metoda legăturilor de valenţă.

Teoria cîmpului cristalin şi a cîmpului liganzilor.

Metoda orbitalelor moleculare.

Metoda legăturilor de valenţă şi teoria cîmpului cristalin pot fi tratate ca particularizare a metodei orbitalelor moleculare iar teoria cîmpului liganzilor, cea mai bună aproximaţie actuală, reprezintă o sinteză a teoriei cîmpului cristalin şi a metodei orbitalelor moleculare. Pentru a facilita urmărirea expunerii, vom considera cele trei moduri de abordare a problemelor în ordinea indicată mai sus.

---

[1] J. S. Griffith, „The Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge, 1961, p. 379.

[2] C. J. Ballhausen, „Introduction to Ligand Field Theory", New York, San Francisco, Toronto, London, 1962. p. 2.

TABLOUL XXIV—1

Configurațiile electronice exterioare ale elementelor tranziționale

	C	T	I	C	T	I	C	T	I
Prima serie:		M_I			M_{II}			M_{III}	
Scandiu	$3d4s^2$	^2D	6,54	$3d4s$	^3D	12,80	$3d$	^2D	24,75
Titan	$3d^24s^2$	^3F	6,82	$3d^24s$	^4F	13,57	$3d^2$	^3F	27,47
Vanadiu	$3d^34s^2$	^4F	6,74	$3d^4$	^5D	14,65	$3d^2$	^4F	29,31
Crom	$3d^54s$	^7S	6,76	$3d^5$	^6S	16,49	$3d^4$	^5D	30,95
Mangan	$3d^54s^2$	^6S	7,43	$3d^54s$	^7S	15,64	$3d^5$	^6S	33,69
Fier	$3d^64s^2$	^5D	7,87	$3d^64s$	^6D	16,18	$3d^6$	^5D	30,64
Cobalt	$3d^74s^2$	^4F	7,86	$3d^8$	^3F	17,05	$3d^7$	^4F	33,49
Nichel	$3d^94s$	^3D	7,63	$3d^9$	^2D	18,15	$3d^8$	^3F	35,16
Cupru	$3d^{10}4s$	^2S	7,72	$3d^{10}$	^1S	20,29	$3d^9$	^2D	36,83
Zinc	$3d^{10}4s^2$	^4S	9,39	$3d^{10}4s$	^2S	17,96	$3d^{10}$	^1D	39,70
A doua serie:									
Ytriu	$4d\ 5s^2$	^2D	6,38	$5s^2$	^1S	12,23	$4d$	^2D	20,5
Zircon	$4d^25s^2$	^3F	6,84	$4d^25s$	^4F	13,13	$4d^2$	^3F	22,98
Niobiu	$4d^45s$	^6D	6,88	$4d^4$	^5D	14,32	$4d^3$	^4F	25,04
Molibden	$4d^55s$	^7S	7,10	$4d^5$	^6S	16,15	$4d^4$	^5D	27,13
Tehneţiu	$4d^55s^2$	^6S	7,28	$4d^55s$	^7S	15,26	—	—	—
Ruteniu	$4d^75s$	^5F	7,36	$4d^7$	^4F	16,76	$4d^6$	^5D	28,46
Rodiu	$4d^85s$	^4F	7,46	$4d^8$	^3F	18,07	$4d^7$	^4F	31,05
Paladiu	$4d^{10}$	^1S	8,33	$4d^9$	^2D	19,42	$4d^8$	^3F	32,92
Argint	$4d^{10}5s$	^2S	7,57	$4d^{10}$	^1S	21,48	$4d^9$	^2D	34,82
Cadmiu	$4d^{10}5s^2$	^1S	8,99	$4d^{10}5s$	^2S	16,90	$4d^{10}$	^1S	37,47
A treia serie:									
Hafniu	$5d^26s^2$	^3F	7	$5d\ 6s^2$	^2D	14,9	—	—	—
Tantal	$5d^36s^2$	^4F	7,88	$5d^36s$	^5F	(16,2)	—	—	—
Wolfram	$5d^46s^2$	^5D	7,98	$5d^46s$	^6D	(17,7)	—	—	—
Reniu	$5d^56s^2$	^6S	7,87	$5d^56s$	^7s	(16,6)	—	—	—
Osmiu	$5d^66s^2$	^5D	8,7	$5d^66s$	^6D	(17)	—	—	—
Iridiu	$5d^76s^2$	^4F	(9)	—	—	—	—	—	—
Platina	$5d^96s$	^3D	9,0	$5d^9$	^2D	18,56	—	—	—
Aurul	$5d^{10}6s$	^2S	9,22	$5d^{10}$	^1S	20,5	—	—	—
Mercurul	$5d^{10}6s^2$	^1S	10,43	$5d^{10}s$	^2S	18,75	$5d^{10}$	^1S	34,2

1. APLICAREA METODEI LEGĂTURILOR DE VALENȚĂ

În §XXII, 4 și §XXIII, 6 au fost considerate numai hibridizări *sp*. Pentru ca hibridizarea să se producă era necesar ca energiile orbitalelor atomice implicate să aibă valori apropiate. Așa cum rezultă din figura XXIV—1 orbitala *d* din elementele grele are energii comparabile cu orbitalele *s*, *p* din straturile electronice proxime. Există deci posibilitatea formării, în condiții favorabile, a unor hibrizi care implică orbitalele *d*, *s*, *p*. Pauling [1] a arătat că prin combinarea unor asemenea orbitale se pot forma hibrizi cu direcții strict determinate, rezultînd cifre de coordinație

[1] L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).

BCU CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

și unghiuri de valență cu totul diferite de cele întrevăzute în urma numai a împerecherii între electroni s, p sau d.

Astfel, cu orbitale s, p, d un atom poate forma 9 legături. Nu toate sînt însă echivalente. Dar șase din acestea sînt echivalente și orientate spre vîrfurile unui octaedru regulat (sau a unei piramide trigonale), patru sînt orientate spre vîrfurile unui tetraedru sau ale unui pătrat. Tăria și orientarea mutuală a legăturilor sînt determinate de numărul funcțiilor proprii d care participă la formarea lor.

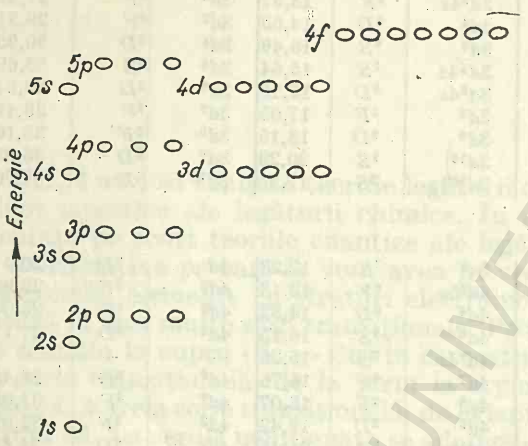


Fig. XXIV — 1. — Nivele de energie în atomi.

Pentru un număr cuantic principal n și un număr cuantic orbital $l = 2$, există 5 funcții proprii d:

$$d_z = \sqrt{\frac{5}{4}}\,(3\cos^2\vartheta - 1),$$

$$d_{y+z} = \sqrt{15}\,\sin\vartheta\,\cos\vartheta\,\cos\varphi\,,$$

$$d_{x+z} = \sqrt{15}\,\sin\vartheta\,\cos\vartheta\,\sin\varphi, \qquad \text{(XXIV, 1—1)}$$

$$d_{x+y} = \sqrt{\frac{15}{4}}\,\sin^2\vartheta\,\sin 2\varphi,$$

$$d_x = \sqrt{\frac{15}{4}}\,\sin^2\vartheta\,\cos 2\varphi.$$

Orice combinație liniară a acestora este încă o funcție proprie d. Aceste funcții nu sînt prea potrivite pentru a forma legături. Funcțiile d_{y+z}, d_{x+z}, d_{x+y} stau în același raport cu axele de coordonate OX, OY, OZ. Ele au forma din figura XXIV—2 a. Fiecare funcție are 4 maxime în patru direcții. Funcția d_x are formă asemănătoare, diferind de d_{x+y} numai printr-o

rotație de 45° în jurul axei OZ. În figura XXIV—2 *b* este reprezentată funcția d_z, care are două maxime de-a lungul axei OZ și o centură la mijloc.

Cea mai bună funcție proprie care poate fi obținută din orbitalele atomice *s*, *p*, *d* este :

$$\frac{1}{3}\,s + \frac{1}{\sqrt{3}}\,p_z + \frac{\sqrt{5}}{3}\,d_z,$$

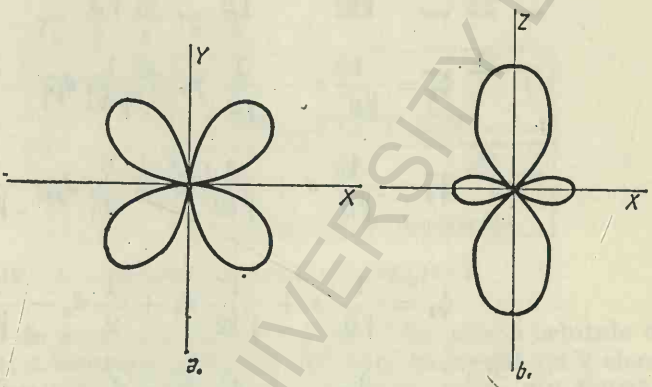


Fig. XXIV—2. — Funcții de undă *d*.

căreia îi revine tăria egală cu 3. Atomii elementelor tranziționale pentru care urmează să fie considerate funcții proprii *d* avînd indici de coordinație egali cu 4 sau 6, un interes deosebit prezintă grupele de 4 sau 6 funcții proprii de legătură. Cu o singură funcție proprie *d* se pot forma numai 4 funcții tari de legătură care se află într-un plan. Cele 4 funcții dsp^2 echivalente de legătură formate din funcții proprii *s*, *p* și o singură funcție *d*, în planul OX, OZ sînt :

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\,s + \frac{1}{2}\,d_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_x\,,$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}\,s + \frac{1}{2}\,d_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_x\,, \qquad \text{(XXIV, 1—2)}$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\,s - \frac{1}{2}\,d_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_y\,,$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}\,s - \frac{1}{2}\,d_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\,p_y\,.$$

Tăria acestor funcții proprii de legătură este 2,694, cu mult mai mare decît a celor 4 funcții proprii tetraedrice formate numai din *s* și *p*, egală cu 2.

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Dacă există trei funcții d disponibile se pot forma legături mai tari, dirijate spre vîrfurile unui tetraedru regulat. Funcțiile proprii de legătură ajung la o tărie egală cu 2,950, foarte apropiate de valoarea maximă 3. Exemple de acest fel oferă anionii CrO_4^{--}, MoO_4^{--}.

Cînd sînt disponibile două funcții d, pot fi formate următoarele 6 funcții echivalente d^2sp^3 de legături :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}\, d_z ,$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}\, d_z ,$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s + \frac{1}{\sqrt{12}}\, d_z + \frac{1}{2}\, d_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_x ,$$

(XXIV, 1—3)

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s + \frac{1}{\sqrt{12}}\, d_z + \frac{1}{2}\, d_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_x ,$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s + \frac{1}{\sqrt{12}}\, d_z - \frac{1}{2}\, d_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y ,$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}\, s + \frac{1}{\sqrt{12}}\, d_z - \frac{1}{2}\, d_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y .$$

Ele formează legături de tărie 2,923, îndreptate spre vîrfurile unui octaedru regulat.

Pentru a ilustra hibridizarea d^2sp^3 și formarea legăturii coordinative să considerăm două exemple : formarea anionului $[Fe(CN)_6]^{---}$ și a cationului $[Co(NH_3)_6]^{+++}$. Așa cum rezultă din tabloul XXIV—1, configurația electronică exterioară a atomului de fier este $3d^64s^2$, pe care o vom reprezenta desfășurat în figura XXIV—3. În rîndul al doilea este reprezentat ionul Fe^{+++} înainte de a fi hibridizat. Putem presupune că 6 electroni exteriori de pe ionii CN^- trec pe ionul Fe^{+++} pentru a forma sistemul con-

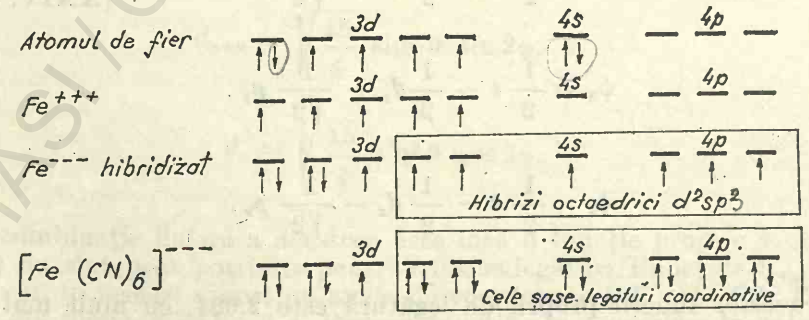


Fig. XXIV—3. — Formarea anionului $[Fe(CN)_6]^{---}$.

ținînd 6 hibrizi d^2sp^3 din rîndul al treilea. Fiecare din cei 6 hibrizi imperechindu-se cîte un electron liber din grupele CN, se formează $[Fe(CN)_6]^{---}$ (rîndul al patrulea), cu 6 legături coordinative.

Configurația electronică exterioară a atomului de cobalt este $3d^74s^2$. În procesul de formare a cationului $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ ia naștere mai întîi ionul Co^{+++} : fig. XXIV—4. Șase molecule de azot contribuie apoi cu 6

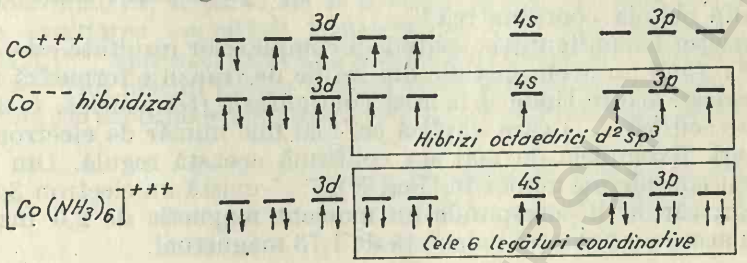


Fig. XXIV —4. — Formarea cationului $[Co(NH_3)_6]^{+++}$.

electroni (de la atomii de azot) pentru a completa 3 din cele 5 orbitale *d* (2 electroni) iar ceilalți 4 formează gruparea sp^3 care împreună cu 2 electroni *d* neangajați constituie hibrizii d^2sp^3 : rîndul al doilea din figură. Aceștia se împerechează cu 6 electroni liberi de la grupările NH_3, rezultînd cationul $[Co(NH_3)_6]^{+++}$(ultima linie), Împerecherea directă a hibrizilor cu electroni proveniți de la azot, formează legături σ. Legătura coordinativă din acești compuși are un caracter pronunțat covalent. De aici denumirea de *complexe covalente* date combinațiilor coordinative din această categorie.

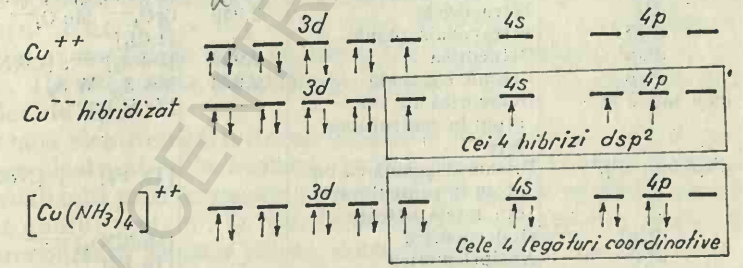


Fig. XXIV—5. — Formarea cationului $[Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Pentru a exemplifica hibridizarea pătratică dsp^2 vom considera formarea cationului $[Cu(NH_3)_4]^{++}$. Ionul Cu^{++} (fig. XXIV—5) conține 9 electroni *d*. Hibridizarea dsp^2 are loc după același mecanism ca și la cobalt dar cu implicarea unui singur electron *d* [1]. Cei 4 hibrizi rezultați se împere-

[1]) Unele obiecțiuni aduse hibridizării după acest mecanism sînt consemnate în : „The Chemistry of the Coordination Compounds", editată de J. C. Bailar Jr. și D.H. Busch, New York, 1956, p. 169.

chează cu 4 electroni proveniţi de la moleculele NH_3, formîndu-se cationul complex $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ (ultima parte din figură).

Se presupune că la formarea unor compuşi cum sînt $[Cu(CN)_4]^{---}$, $[Zn(CN)_4]^{--}$, $Ni(CO)_4$ se produce mai întîi o hibridizare tetraedrică sp^3 a cationilor Cu^+, Zn^{++}, Ni^{++}.

În afară de tipurile de hibridizare menţionate mai sus şi în § XXII, 5, § XXIII, 6 mai există şi alte tipuri, importante pentru combinaţiile coordinative. În tabloul XXIV — 2 sînt date principalele forme de hibridizare din chimia coordinativă [1].

Privitor la configuraţia spaţială a complexelor rezultate este valabilă regula [2]: Cînd un atom metalic din seriile de tranziţie formează un *complex covalent*, acesta tinde să ia acea configuraţie (tetraedrică, tetraedrică plană, octaedrică ...) care implică cel mai mic număr de electroni neîmperecheaţi. Exemplele de mai sus confirmă această regulă. Din cei trei complecşi consideraţi numai în $[Fe(CN)_6]^{---}$ există un electron $3d$ neîmperecheat, căruia îi corespunde un moment magnetic de 2,0 magnetoni Bohr, în acord cu valoarea calculată de 1,73 magnetoni.

TABLOUL XXIV—2

Tipuri importante de hibridizare

Indicele de coordinaţie al atomului	Orbitale atomice utilizate	Configuraţia spaţială a hibrizilor	Tăria legăturii	Exemple
2	sp	Liniară	1,932	$[Ag(CN)_2]^-$
4	sp^3	Tetraedrică	2,000	$[Cu(CN)_4]^{---}$
4	dsp^2	Tetragonală plană	2,694	$[Pt(NH_3)_4]^{++}$, $[AuCl_4]^{---}$
4	d^3s	Tetraedrică	2,950	CrO_4^{--}, $Mo\ O_4^{--}$
4	d^2p^2	Tetragonală plană	—	$[I\ Cl_4]^{--}$
6	d^2sp^3	Octaedrică	2,923	$[PdCl_6]^{---}$, $[Co(NH_3)_6]^{+++}$
6	d^4sp	Prismă trigonală	2,983	$Mo\ S_2$, $W\ S_2$
7	d^5sp sau d^3sp^3	Octaedrică cu un atom în centrul unei feţe	—	$[Zr\ F_7]^{---}$
7	d^4sp^2 sau d^5p^2	Prismă trigonală cu un atom în centrul uneia din feţele pătrate		$[Ta\ F_7]^{---}$, $[NbF_7]^{--}$
8	d^4sp^3	Dodecaedrică	—	$[Mo(CN)_8]^{----}$
8	d^5p^3	Antiprismatică	—	$[Ta\ F_8]^{---}$
8	d^5sp^2	Prismă cu feţe centrate		$Os\ F_8$

Teoria lui Pauling, în forma prezentată mai înainte, suscită unele obiecţiuni. Astfel, în ionul $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, atomul central pare să cumuleze 3 sarcini electrice negative, 3 electroni, aşa cum s-a arătat şi în § XII, 6. Această consecinţă este în contradicţie cu caracterul electropozitiv, unanim acceptat, al elementelor metalice. Pentru eliminarea contradicţiei, teoria a

[1] Un Tablou complet: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 231.
[2] J. C. Bailar Jr., D. H. Busch, op. cit., p. 171.

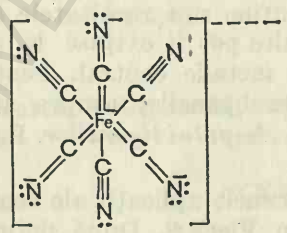
fost completată cu două noi concepții: *principiul electroneutralității* și *formarea dublelor* (sau triplelor) *legături* între metal și ligand cu *participarea electronilor d* ai atomului central.

Potrivit principiului electroneutralității, postulat de Pauling [1], „complexe stabile sînt cele ce au structuri în care fiecare atom are numai o mică sarcină electrică, aproximativ nulă (cuprinsă adică între −1 și +1)". Pentru ca acest principiu să fie satisfăcut este suficient să admitem că legătura coordinativă, departe de a fi total covalentă, este *parțial ionică*. Pentru evaluarea ionicității legăturii Co — N din cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{+++}$ spre exemplu ne putem folosi de datele din tablourile XII—8 și XII—9. Din primul tablou rezultă că diferența $x_N - x_{Co}$ dintre electronegativitățile azotului și cobaltului este 1, 2, la care corespunde în al doilea

a) Fe în $[Fe(CN)_6]^{----}$ 3d 4s 4p

Fig. XXIV—6.— Structura anionului $[Fe(CN)_6]^{----}$.

b)



tablou o proporție ionică în legătura Co—N de 30 procente. Pentru a se ajunge aproape de neutralitate această proporție trebuie majorată la 40—50 procente. Atunci, $6 \times 0{,}4 = 2{,}8$ pînă la $6 \times 0{,}5 = 3$ electroni sînt cedați, în medie atomului de azot de către atomul de cobalt, care devine electric neutru. De asemenea, polaritatea legăturii N — H duce la neutralitatea atomilor de azot.

Dacă electronegativitatea liganzilor nu este suficient de mare pentru a atrage electroni de la atomul central, este mai probabil ca neutralitatea să fie realizată prin formarea de duble legături, cu participarea electronilor *d* ai atomului metalic. În formularea ionilor complecși, dubla legătură a fost preconizată pentru prima dată de Gapon [2]. La formarea de duble legături s-a făcut apel, îndeosebi, pentru interpretarea structurii unor cianuri complexe[3]: $[Fe(CN)_6]^{----}$, $[Fe(CN)_6]^{---}$, $[Co(CN)_6]^{---}$, $[Mn(CN)_6]^{----}$, $[Ni(CN)_4]^{--}$, $[Cu(CN)_2]^{-}$ și altele. Pentru exemplificare vom considera anionul $[Fe(CN)_6]^{----}$. Așa cum rezultă din figura XXIV—6 *a*, el nu dispune decît de 6 electroni *d*, a căror participare asigură formarea a 3 duble legături. Rezultă structura din XXIV — 6 *b* în care sarcina efectivă a atomului de fier este negativă și fiecărui atom îi revine,

---

[1] L. Pauling, op. cit., p. 172.
[2] Gapon, *Ukrain. Kem. Zhur.*, **1**, 595 (1925).
[3] J. C. Bailar, D. H. Busch, op. cit., p. 193.

în medie, o sarcină negativă egală cu 1/2. Atribuind legăturilor un caracter parțial ionic, sarcina negativă a fierului poate fi redusă, putînd chiar deveni pozitivă.

La concluzii asemănătoare celor rezumate mai înainte au ajuns Sîrkin și Diatkina, plecînd însă de la premise diferite [1]. Concepția lor poate fi utilă și în determinarea tranzițiilor electronice din molecule.

2. TEORIA CÎMPULUI CRISTALIN ȘI A CÎMPULUI LIGANZILOR

Becquerel [2] a presupus, pentru prima dată, că ionul metalic dintr-un ion complex este supus unui cîmp electric produs de liganzi. În același an, Bethe [3] a dezvoltat, în cadrul unei teorii complete, studiul efectului ionilor vecini asupra nivelelor electronice ale unui ion metalic gazos dintr-o rețea cristalină de tipul NaCl. Deoarece considerațiile inițiale se raportau la potențialul exercitat asupra unui ion dintr-o rețea cristalină, s-a dat numele de *teorie a cîmpului cristalin* sistemului de concepții care s-au dezvoltat odată cu cercetarea domeniului.

Puține sînt rezultatele condiționate de existența unei rețele; cele mai multe pot fi extinse la acțiunea cîmpului creat de liganzi asupra ionului metalic central. Pentru acoperirea noilor aspecte care cuprind influența liganzilor asupra atomului central s-a introdus denumirea de teorie a *cîmpului liganzilor*. Ea cuprinde teoria cîmpului cristalin ca un caz special.

Primele aplicații ale teoriei cîmpului cristalin în chimie le datorăm lui Van Vleck [4]. După definiția precedentă, teoria cîmpului liganzilor pare a include preocupări privind tăria legăturii metal-ligand, indicele de coordinație, stereochimia combinațiilor complexe. Eforturile teoretice orientate în aceste direcții s-au soldat cu succese mici. Teoria cîmpului cristalin și a cîmpului liganzilor își dovedește însă superioritatea la explicarea proprietăților combinațiilor coordinative (a proprietăților termodinamice, magnetice și optice), la sistematizarea relațiilor dintre structura moleculară a acestor combinații și proprietățile lor fizico-chimice. Acest vast complex de probleme iese din cadrul acestui capitol, urmînd să fie reluat și dezvoltat în volumul următor. Aici vor fi redate succint numai bazele celor două teorii [5].

Să considerăm o distribuție octaedrică a sarcinilor, a căror valoare este ze, în jurul ionului central, la distanța a : fig. XXIV—7. Pentru a de-

---

[1] Y. K. Sîrkin, M. E. Diatkina, *Acta physicochim. URSS*, **20**, 137, 273 (1945).
,,Structure of Molecule and Chemical Bond", New York, 1950 Cap. XIV.

[2] J. Becquerel, *Z. Physik*, **58**, 205 (1929).

[3] H. Bethe, *Ann. der. Phys.*, **5**, 3, 135 (1929).

[4] J. H. Van Vleck, ,,Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities", Oxford, New York, 1932.

[5] Pentru prezentări dezvoltate: C. J. Ballhausen, ,,Introduction to Ligand Field Theory", New York, San Francisco, Toronto, London, 1962.
B. N. Figgis, ,,Introduction to Ligand Fields", New York, London, Sydney, 1966.
P. Spacu și M. Brezeanu, ,,Chimia combinațiilor complexe", București, 1969.
D. Negoiu, ,,Structura electronică a combinațiilor complexe", București, 1974.

termina potențialul V provenit de la sarcinile octaedrului, se efectuează însumarea potențialelor sarcinilor individuale v:

$$V_{(x,y,z)} = \sum_{i=1}^{6} v_{i\,(x,y,z)} \frac{ez_j}{r_{ij}},$$

r_{ij} fiind distanța dintre sarcina i și punctul de coordonate (x, y, z).

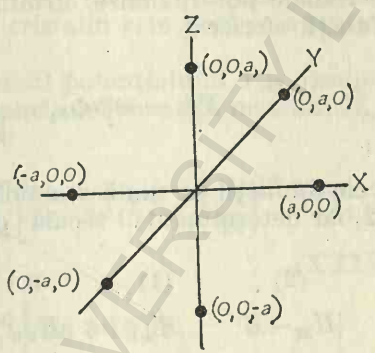


Fig. XXIV—7. — Aranjamentul octaedric al sarcinilor.

Să presupunem că energia E_0 a unui sistem n-degenerat, corespunde funcțiilor de undă ψ_i și hamiltonianului H_0:

$$H_0 \psi_i = E_0 \psi_i, \qquad \text{(XXIV, 2—1)}$$

unde $i = 1,2, \ldots n$. Pentru orbitale d, $i = 5$. Asimilînd potențialul $V_{(x,y,z)}$ cu o perturbație H′, se poate scrie:

$$(H_0 + H') \psi'_j = E'_j \psi'_j. \qquad \text{(XXIV, 2—2)}$$

Funcțiile de undă ψ'_j pot fi exprimate prin combinații liniare de funcțiile ψ_i:

$$\psi'_j = c_1 \psi_{1j} + c_2 \psi_{2j} + \ldots + c_n \psi_{nj} = \sum_{i=1}^{n} c_{ij} \psi_{ij}, \quad \text{(XXIV,2—3)}$$

cu condiția de normalizare:

$$\sum_{i=1}^{n} c^*_{ij} c_{ij} = 1.$$

Găsirea valorilor proprii și a funcțiilor proprii revine la rezolvarea determinantului secular:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} - - - - - - - - - H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' - - - - - - H'_{2n} \\ \vdots & \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} - - - - - - - - - H'_{nn} - E' \end{vmatrix} = 0, \quad \text{(XXIV,2—4)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care :

$$H'_{ij} = \int \overset{*}{\psi}_j H' \psi_j \, d\tau. \qquad \text{(XXIV, 2—5)}$$

Ca energie de zero se poate lua energia sistemului neperturbat E_0.

În ecuaţiile (XXIV, 2—2) şi (XXIV, 2—4) H_0 este hamiltonianul pentru un atom hidrogenoid iar $H' = V_{(x,y,z)}$. Din motive uşor de înţeles, funcţiile radiale pot fi omise, urmînd să fie utilizate în (XXIV, 2—4) numai funcţii sferice :

$$Y_l^{m_l} = \Theta_l^{m_l} \Phi_{m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m_l \varphi} \Theta_l^{m_l}. \qquad \text{(XXIV, 2—6)}$$

Pentru cele 5 funcţii de undă d, numărul cuantic m_l ia valorile 2, 1, 0, — 1, —2, iar determinantul secular devine :

$$\begin{array}{c|ccccc|c} & (2) & (1) & 0 & (-1) & (-2) & \\ (2) & H_{22}-E & H_{2,1} & H_{2,0} & H_{2,-1} & H_{2,-2} & \\ (1) & H_{1,2} & H_{11}-E & H_{1,0} & H_{1,-1} & H_{1,-2} & \\ (0) & H_{0,2} & H_{0,1} & H_{0,0}-E & H_{0,-1} & H_{0,-2} & = 0 \\ (-1) & H_{-1,2} & H_{-1,1} & H_{-1,0} & H_{-1,-1}-E & H_{-1,-2} & \\ (-2) & H_{-2,2} & H_{-2,1} & H_{2,0} & H_{-2-1,} & H_{-2,-2}-E & \end{array}$$

(XXIV, 2—7)

Elementele matricei sînt :

$$H_{mlm'l} = e \int \overset{*}{Y}_l^{m_l} V_{(x,y,z)} Y_l^{m_l} \, d\tau. \qquad \text{(XXIV, 2—8)}$$

Pentru a evalua elementele matricei din această ecuaţie, $Y_{(x,y,z)}$ trebuie pus sub o formă care să faciliteze integrarea. Se demonstrează că pentru r mai mic decît distanţele de la origine la punctele i, j, mărimea $\frac{1}{r_{ij}}$ în interiorul unui octaedru ia valoarea :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n} \frac{4\pi}{2n+1} \cdot \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_{n_j}^m \overset{*}{Y}_{n_i}^m, \qquad \text{(XXIV, 2—9)}$$

unde $\overset{*}{Y}_{n_i}^m$ şi $Y_{n_j}^m$ sînt armonicele sferice care conţin unghiurile ϑ_i, φ_i, ϑ_j, φ_j. Deoarece cele 6 sarcini se găsesc pe axele de coordonate, unghiurile ϑ_i, φ_i au valorile 0, $\pm \frac{\pi}{2}$, sau π. Funcţiile $Y_{n_i}^m$ se reduc la simple numere iar însumarea pentru toate şase sarcini simplifică mult expresia care rezultă pentru $V_{(x,y,z)}$ deoarece mulţi termeni se reduc. Nu vom desfăşura calculele,

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care se dovedesc laborioase, ci vom da direct expresia potențialului $V_{oct.}$ din interiorul octaedrului:

$$V_{oct.} = 6\frac{ze}{a} + \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2}(2\pi)^{1/2}\frac{z\,e\,\overline{r^4}}{a^5}\left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2}(Y_4^4 + Y_4^{-4})\right]. \qquad \text{(XXIV, 2—10)}$$

Deoarece funcțiile d sînt de asemenea exprimate prin funcții sferice armonice, potențialul $V_{(x,y,z)}$ din cîmpul cristalin este perfect adaptat pentru evaluarea integralei (XXIV, 2—8).

Ca aplicație să considerăm efectul potențialului $V_{oct.}$ asupra funcțiilor de undă d. În acest scop să evaluăm elementele matricei $H_{m_l m'_l}$ din (XXIV, 2—8):

$$H_{m_l m'_l} = \left(\frac{49}{18}\right)^{1/2}(2\pi)^{1/2}\,\overline{r_2^4}\,\frac{ze}{a^5}\int_0^\pi\left[\overset{*}{Y}{}_2^{m_l}\,Y_4^0\,Y_2^{m'_l} + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2}Y_4^4 Y_2^{m'_l} + \right. \qquad \text{(XXIV, 2—11)}$$

$$\left. + \overset{*}{Y}{}_2^{m_l}\,Y_4^{-4}\,Y_2^{m'_l}\right]\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi,$$

unde:

$$\overline{r_2^4} = \int_0^\infty \overset{*}{R}_{n,2}\,r^4\,R_{n,2}\,r^2\,\mathrm{d}r$$

este deci media puterii a patra a razei electronului d al atomului central. Efectuînd integrarea se obțin următoarele rezultate:

$$\int(\overset{*}{0})\;V_{oct.}(0)\;\mathrm{d}\tau = \frac{ze\overline{r_2^4}}{a^5}, \qquad \int(\pm\overset{*}{1})\,V_{oct.}(\pm 1)\,\mathrm{d}\tau = -\frac{2}{3}\frac{z\,e\,\overline{r_2^4}}{a^5}, \qquad \text{(XXIV, 2—12)}$$

$$\int(\pm\overset{*}{2})\,V_{oct.}(\pm 2)\,\mathrm{d}\tau = \frac{1}{6}\frac{ze\overline{r_2^4}}{a^5}, \qquad \int(\pm\overset{*}{2})V_{oct.}(\overline{r^2})\mathrm{d}\tau = \frac{5}{6}\frac{z\,e\,\overline{r_2^4}}{a^5}.$$

Cu aceste date se poate construi determinantul secular pentru influența potențialului $V_{oct.}$ asupra funcțiilor de undă d:

$$\begin{vmatrix} Dq-E & \cdot & \cdot & \cdot & 5Dq \\ \cdot & -4\,Dq-E & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & 6Dq-E & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -4Dq-E & \cdot \\ 5Dq & \cdot & \cdot & \cdot & Dq-E \end{vmatrix} = 0, \qquad \text{(XXIV, 2—13)}$$

unde:

$$Dq = \frac{1}{6}\frac{z\,e\overline{r_2^4}}{a^5}. \qquad \text{(XXIV, 2—14)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinantul se poate reduce :

la (1) şi (—1) pentru $E = -4Dq$,

la (0) pentru $E = 6Dq$

şi la determinantul :

$$\begin{array}{cc} (2) & (-2) \\ \end{array}$$
$$\begin{vmatrix} Dq - E & 5\,Dq \\ 5Dq & Dq - E \end{vmatrix} = 0. \qquad \text{(XXIV, 2—15)}$$

Din rezolvarea determinantului rezultă energiile $6Dq$ şi $-4Dq$. La determinant corespunde ecuaţia seculară :

$$(Dq-E)c_2 + 5Dqc_{-2} = 0,$$
$$\text{(XXIV, 2—16)}$$
$$5\,Dqc_2 + (Dq-E)c_{-2} = 0.$$

Făcînd substituţia $E = -4D\,q$, rezultă : $c_2 = c_{12}$ şi funcţia corespunzătoare este :

$$\psi = c_2(2) + c_{-2}\,(2), \qquad \text{(XXIV, 2—17)}$$

cu condiţia de normalizare :

$$\overset{*}{c}_2 c_2 + \overset{*}{c}_{-2}\, c_{-2} = 1.$$

Funcţia (XXIV, 2—17) care corespunde energiei $-4Dq$ reprezintă funcţia de undă d_{xy}. Repetînd operaţiile pentru 6 Dq, se obţine funcţia :

$$\psi = 2^{-1/2}\,[(2) + (-2)], \qquad \text{(XXIV, 2—18)}$$

care corespunde funcţiei de undă $d_{x^2-y^2}$. Ordonînd rezultatele astfel obţinute decurg regularităţile :

Pentru $E = -4Dq$, se găsesc funcţiile de undă :

$$d_\varepsilon \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 2^{-1/2}[(2) - (-2)] \\ -1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} d_{xz} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \end{array}, \qquad \text{(XXIV, 2—19)}$$

iar pentru $E = 6Dq$, funcţiile de undă :

$$d_\gamma \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 2^{-1/2}\,[(2) + (-2)] \end{array} \right\} \begin{array}{l} d_{z^2} \\ d_{z^2-y^2} \end{array} \qquad \text{(XXIV, 2—20)}$$

Aceste rezultate ne arată că orbitalele d sînt despicate sub acţiunea cîmpului liganzilor şi anume d_{z^2} şi $d_{x^2-y^2}$ mai mult decît d_{xy}, d_{yx}, d_{xx} : fig.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

XXIV — 8. Acestea din urmă formează setul d_ε, pe cînd primele au fost însemnate prin d_γ. Ambele seturi sînt degenerate. Așa cum rezultă din figură are loc totodată o deplasare a energiei orbitalelor datorată termenilor $6\frac{ze}{a}$ din (XXIV, 2—10).

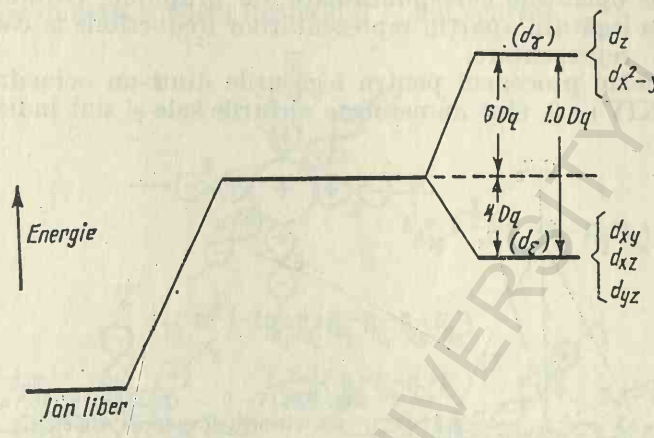


Fig. XXIV—8. — Orbitalele în cîmpul cristalin octaedric.

Să observăm, în încheiere, că Dq este astfel definit încît diferența dintre d_ε și d_γ să fie 10 Dq. Presupunînd că $\bar{r}_2^4$ este aproximativ egală cu 20 a_0^4 și egalînd $5a_0$ cu a, rezultă pentru $z = 1$:

$$10\,Dq \sim \frac{10}{6} \cdot \frac{20}{5^5} \sim 10^{-2}\ \text{u. a.} \sim 1\,000\ \text{cm}^{-1}.$$

În realitate 10 Dq observat experimental se apropie de 10 000 cm^{-1} pentru complecșii octaedrici. Înlocuind sarcinile punctiforme din liganzi prin dipoli, valoarea cantității 10 Dq nu se îmbunătățește sensibil. De aceea, în prezent 10 Dq este tratată ca o cantitate empirică.

Considerații și calcule asemănătoare pot fi dezvoltate și pentru potențiale tetraedrice și cubice, de care însă nu ne vom ocupa aici.

3. APLICAREA METODEI ORBITALELOR MOLECULARE

Într-un complex octaedric de tipul $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, atomul central dispune, pentru a forma legături, de orbitale ns, și $(n-1)d$. În prima serie de tranziție, spre exemplu, aceste orbitale sînt $4s$, $4p$ și $3d$. Teoria grupurilor [1] permite determinarea orbitalelor care trebuie hibridizate pentru a da

[1] Elemente din teoria grupurilor se găsesc în Apendice XVII.
Expuneri mai complete se găsesc în lucrările: F. A. Cotton, „Chemicale Applications of Group Theory", New York, London, Sydney, Toronto, 1971.
C. J. Ballhausen, op. cit. p. 34,
B. N. Figgis, op. cit., p. 197.

legături orientate în direcţii determinate. Metoda utilizată constă în a deduce grupul căruia îi aparţin atomii de ligand împreună cu atomul central. Se examinează apoi acţiunea diferitelor operaţii de simetrie asupra setului de linii. Se formează un set de caractere pentru o reprezentare reductibilă a grupului notînd sub fiecare clasă din grup numărul liniilor care nu sînt modificate de operaţiile corespunzătoare ale grupului. Orbitalele hibridizate pentru legătură aparţin reprezentărilor ireductibile la care poate fi redusă acea reprezentare.

Să aplicăm procedeul pentru legăturile dintr-un octaedru regulat. În figura XXIV — 9 sînt numerotate vîrfurile sale şi sînt indicate cîteva

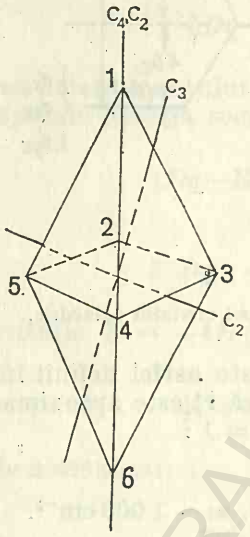


Fig. XXIV—9. — Octaedrul şi cîteva din elementele sale de simetrie.

elemente de simetrie, unul din fiecare clasă din grupul O_h. În tabloul alăturat este dat numărul liniilor pe care aceste elemente de simetrie nu le schimbă [1]):

E :	1, 2, 3, 4, 5, 6	= 6	i E :	= 0
C_4:	1, 6	= 2	i C_4:	= 0
C_2:	1, 6	= 2	i C_2: 2, 3, 4, 5	= 4
C_2:		= 0	i C_2': 1, 6	= 2
C_3:		= 0	i C_3:	= 0

În tabloul următor este dat setul de caractere care rezultă ca reprezentarea reductibilă a grupului O_h împreună cu setul de reprezentări ireductibile la care acesta este redus şi care este $A_{1g} + E_g + T_{1u}$.

Reprezentare	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC'_2$	$8iC_3$	Orbitale
	6	2	2	0	0	0	0	4	2	0	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
E_g	2	0	2	0	−1	2	0	2	0	−1	d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$
T_{1u}	3	1	−1	−1	0	−3	−1	1	1	0	p_x, p_y, p_z

[1]) În Apendice XVII, ultimele 5 operaţii sînt însemnate prin notaţii echivalente.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reprezentării A_{1g} îi aparţine orbitala s, reprezentării E_g, perechea de orbitale d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ iar orbitalele p, reprezentării T_{1u}. Urmează acum să se găsească combinarea dintre orbitalele atomului central şi orbitalele liganzilor. Vom presupune că de la liganzi participă orbitale p sau hibrizi $s-p$. Considerînd mai întîi legăturile σ, orbitalele p ale liganzilor trebuie să fie orientate pe direcţia nucleul ligandului — ion central.

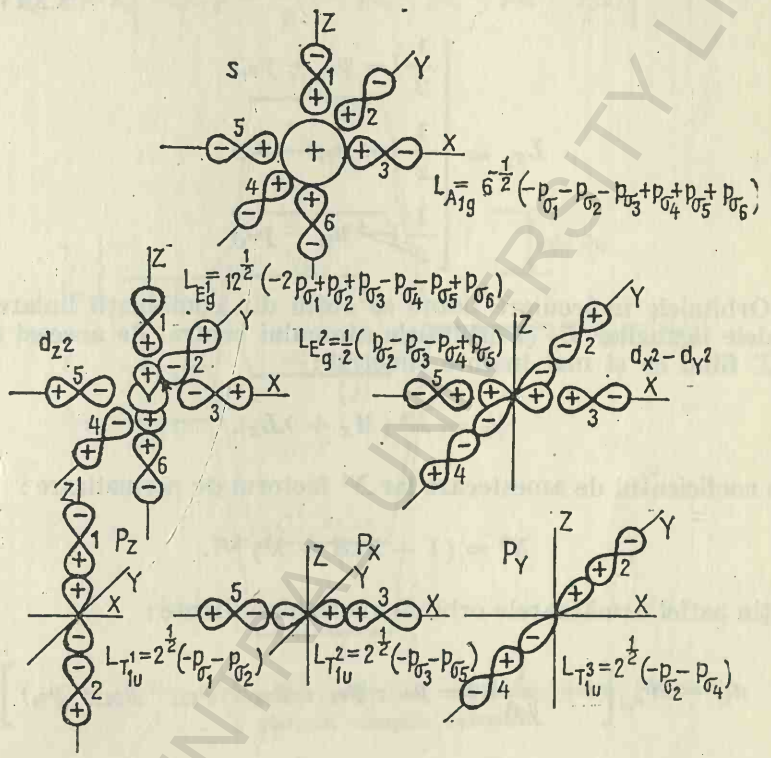


Fig. XXIV—10. — Combinarea orbitalelor liganzilor care se acoperă cu orbitalele atomului central într-un complex octaedric.

Se pot deduce printr-o metodă generală [1]) combinaţiile proprii ale orbitalelor liganzilor. Mai simplă este calea analizei grafice a formării acestor orbitale. În figura XXIV — 10 sînt reprezentate căile pe care lobii pozitivi ai orbitalelor p se acoperă cu lobii pozitivi iar lobii negativi cu lobii negativi ai orbitalelor de simetrie potrivită ale ionului central. Orbitala p a unui ligand este contată pozitiv dacă lobul pozitiv este îndreptat în direcţia pozitivă a axei carteziene apropiate şi negativă în sensul invers. Combinaţiile normalizate ale orbitalelor liganzilor p sînt însemnate prin L_X, unde X reprezintă simetria.

Trecînd peste detaliile de calcul redăm orbitalele liganzilor.

$$L_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(-p_{\sigma_1} - p_{\sigma_2} - p_{\sigma_3} + p_{\sigma_4} + p_{\sigma_5} + p_{\sigma_6})$$

[1]) C. J. Ballhausen, op. cit., p. 152.

$$L_{E_g}\begin{cases}(16)^{-1/2}(12^{1/2}\,L^1_{E_g}+L^2_{E_g})=\dfrac{1}{2}(-p_{\sigma_1}+p_{\sigma_2}-p_{\sigma_4}+p_{\sigma_6})\\ 16^{-1/2}\,(12\,L^1_{E_g}-2\,L^2_{E_g})=\dfrac{1}{2}(p_{\sigma_1}+p_{\sigma_2}-p_{\sigma_5}-p_{\sigma_6})\end{cases}$$

(XXIV, 3—1)

$$L_{T_u}=\begin{cases}\dfrac{1}{2}(-p_{\sigma_1}-p_{\sigma_2})\\ \dfrac{1}{2}(-p_{\sigma_3}-p_{\sigma_5})\\ \dfrac{1}{2}(-p_{\sigma_2}-p_{\sigma_4})\end{cases}$$

Orbitalele moleculare liante se obţin din combinaţii liniare dintre orbitalele liganzilor L_X şi orbitalele atomului central de aceeaşi simetrie M_x, X fiind ca şi mai înainte simetria:

$$\psi^b_X=N^b\,(M_x+\lambda L_x),$$

λ este coeficientul de amestecare iar N^b factorul de normalizare:

$$N^b=(1+2\lambda S+\lambda^2)^{-1/2}.$$

Se obţin astfel următoarele orbitale moleculare liante:

$$a_{1g}=N^b_{A_{1g}}\left[s+\frac{1}{\sqrt{6}}\lambda\,(-p_{\sigma_1}-p_{\sigma_2}-p_{\sigma_3}+p_{\sigma_4}+p_{\sigma_5}+p_{\sigma_6})\right]$$

$$e^b_g\equiv\begin{cases}\Psi^{1b}_{E_g}=N^{1b}_{E_g}\left[d_{z^2}+\dfrac{1}{\sqrt{12}}\lambda\,(-2p_{\sigma_1}+p_{\sigma_2}+p_{\sigma_3}-p_{\sigma_4}-p_{\sigma_5}+2p_{\sigma_6})\right]\\ \Psi^2_{E_g}=N^{2b}_{E_g}\left[d_{x^2-y^2}+\dfrac{1}{2}\lambda\,(p_{\sigma_2}-p_{\sigma_3}-p_{\sigma_4}+p_{\sigma_5})\right]\end{cases}$$

(XXIV, 3—2)

$$t^b_{1u}\equiv\begin{cases}\Psi^{1b}_{T_{1u}}=N^{1b}_{T_{1u}}\left[p_z+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\lambda\,(-p_{\sigma_1}-p_{\sigma_2})\right]\\ \Psi^{2b}_{T_{1u}}=N^{2b}_{T_{1u}}\left[p_x+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\lambda\,(-p_{\sigma_3}-p_{\sigma_5})\right]\\ \Psi^{3b}_{T_{1u}}=N^{3b}_{T_{1u}}\left[p_y+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\lambda\,(-p_{\sigma_2}-p_{\sigma_4})\right]\end{cases}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre orbitalele antiliante redăm setul:

$$e_g^a \equiv \begin{cases} \Psi_{E_g}^{1a} = N_{E_g}^{1a}\left[\lambda d_{z^2} - \frac{1}{\sqrt{12}}(-2p_{\sigma_1} + p_{\sigma_2} + p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} + 2p_{\sigma_6})\right] \\ \Psi_{E_g}^{2a} = N_{E_g}^{2a}\left[\lambda d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2}(-p_{\sigma_2} - p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} - p_{\sigma_5})\right] \end{cases}$$

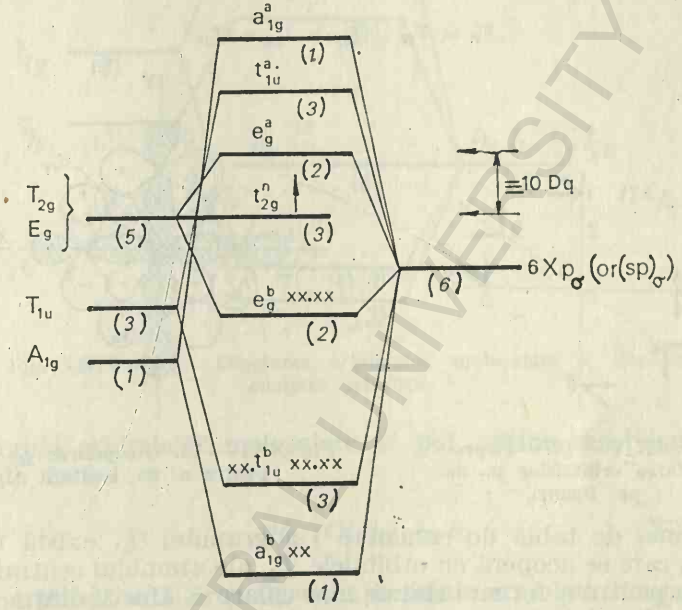


Fig. XXIV—11.—Diagrama orbitalelor moleculare pentru legăturile σ dintr-un complex octaedric.

Orbitalele moleculare antiliante a_{1g}^a și t_{1u}^a se formează după regula aplicată la formarea orbitalelor e_g^a.

În diagrama din figura XXIV—11 sînt reprezentate orbitalele moleculare σ dintr-un complex octaedric. Electronii liganzilor au fost notați prin semnul ×, electronii *d* ai metalului, prin ↑. Electronii liganzilor completează orbitalele din diagramă pînă la e_g^b inclusiv; electronii *d* ai atomului central completează setul e_g^a și t_{2g}^n. Cantitatea 10 *Dq* din teoria cîmpului cristalin devine diferența $t_{2g}^n - e_g^a$ din teoria orbitalelor moleculare.

Să considerăm acum legăturile π. Pentru a determina reprezentarea O_h pentru care legăturile π atom central-ligand formează o bază, se atașează doi vectori la fiecare ligand, așa cum se vede în figura XXIV — 12. Pentru formarea legăturilor π există setul T_{2g}. Orbitalele *p* ale metalului (T_{1u}) sînt deja angajate la formarea legăturilor σ. Dacă sînt disponibile numai orbitalele *p* ale liganzilor, dispunem în total de 12 orbitale p_π.

Este necesar să alegem din aceste 12 orbitale ale liganzilor un set cu simetria t_{2g}. În figura XXIV — 12, setul celor 12 orbitale p_π este reprezentat prin cîte un set de 2 vectori (săgeţi) asociat la fiecare ligand. Săgeţile sînt orientate în direcţia axelor carteziene şi nu spre atomul central. Considerînd efectele operaţiilor din grup asupra sistemului, se găseşte următorul rezultat :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	i	$6iC_4$	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_2'$
Γ_π	12	0	0	0	−4	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

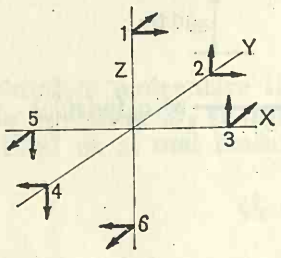


Fig. XXIV — 12. — Reprezentarea orbitalelor p_π de pe liganzi.

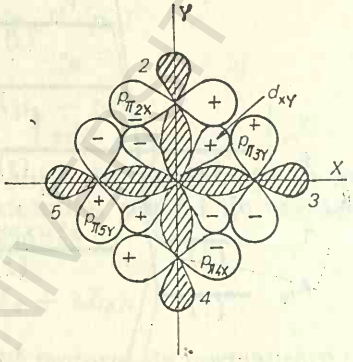


Fig. XXIV—13.—Acoperirea $t_{2g} - p_\pi$ pentru a da legătura π.

Ţinînd seama de tabla de caractere [1]) a grupului O_h, există un set de orbitale p_π care se acoperă cu orbitalele T_{2g} ale atomului central şi un set de orbitale pentru a forma orbitale moleculare π. Uneia dintre orbitalele moleculare, din planul xy, aparţinînd simetriei T_{2g} reprezentată în figura XXIV—13 îi corespunde prima din următorul set de ecuaţii :

$$L^1_{T_{2g}} = \frac{1}{2}(p_{\pi 2x} + p_{\pi 3y} - p_{\pi 4x} - p_{\pi 5y} \text{ (planul } xy),$$

$$L^2_{T_{2g}} = \frac{1}{2}(p_{\pi 1x} + p_{\pi 3z} - p_{\pi 6x} - p_{\pi 5z}) \text{ (planul } xz), \qquad \text{(XXIV, 3—3)}$$

$$L^3_{T_{2g}} = \frac{1}{2}(p_{\pi 3y} + p_{\pi 2z} - p_{\pi 6y} - p_{\pi 4z}) \text{ (planul } yz).$$

Din aceste date rezultă imposibilitatea existenţei întregului set de 12 legături π între liganzi şi atomul central, deoarece acesta nu posedă orbitalele necesare. Deşi orbitalele p ale atomului central au simetria recerută pentru a forma orbitale moleculare cu setul de orbitale ale ligandului, se presupune că o asemenea legătură este neglijabilă deoarece orbitalele p ale atomului central sînt angajate în sistemul de legături σ. În consecinţă,

[1]) Apendice XVII.

numai trei legături π sînt egal repartizate între cele şase perechi atom central-ligand.

În figura XXIV—14 este redată diagrama orbitalelor moleculare pentru legăturile π din combinaţiile coordinative octaedrice.

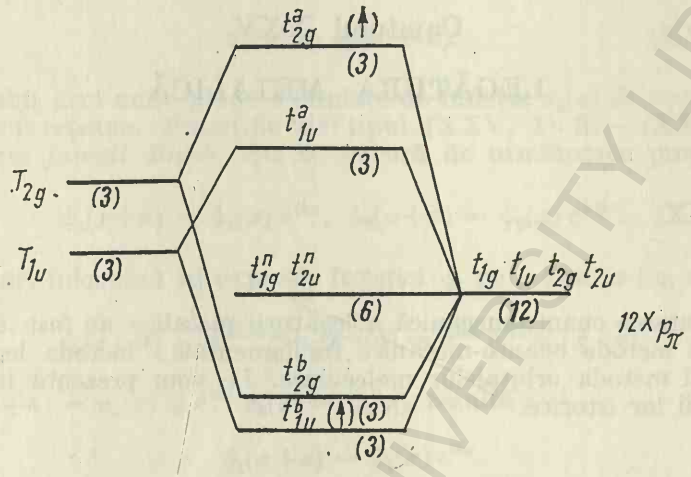


Fig. XXIV — 14. — Diagrama orbitalelor moleculare π dintr-un complex octaedric.

Energiile orbitalelor moleculare se pot obţine rezolvînd ecuaţiile seculare de forma:

$$|H_{ij} \quad E\,S_{ij}| = 0. \qquad \text{(XXIV, 3—4)}$$

Pentru complecşii octaedrici O_h, ecuaţii seculare trebuie formate pentru fiecare set de orbitale a_{1g}, e_g, t_{2g}, t_{1u}.

O tratare completă ar urma să cuprindă şi combinaţii coordinative tetraedrice şi plan-pătrate. Dar acestea îşi găsesc locul în lucrări de strictă specialitate [1]).

[1]) Se pot consulta pentru aprofundare lucrările: B. N. Figgis, op. cit., p. 197.
F. Albert Cotton, op. cit., p. 199, 227.
D. Negoiu, op. cit., p. 264 şi următoare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul XXV

LEGĂTURA METALICĂ

Pentru tratarea cuanto-mecanică a legăturii metalice au fost dezvoltate cele două metode cuanto-mecanice fundamentale: metoda legăturii de valenţă şi metoda orbitalelor moleculare. Le vom prezenta în ordinea dezvoltării lor istorice.

1. METODA ORBITALELOR MOLECULARE. TEORIA LUI BLOCH[1])

Aşa cum s-a subliniat în §XII, 7, legătura metalică reprezintă o formă extremă de legătură delocalizată. Din figura XXIII — 20 rezultă că orbitalele moleculare delocalizate se extind asupra mai multor atomi învecinaţi. Această cerinţă este îndeplinită şi în metalele ale căror reţele sînt formate dintr-un mare număr de atomi. Într-un metal alcalin, spre exemplu, fiecare atom are un electron de valenţă într-o orbitală s care trebuie să se acopere considerabil cu cele 14 vecine apropiate. Utilizînd funcţiile lui Slater (XXIII, 1—29) se evaluează integrala de acoperire la 0,5: orbitalele sînt complet delocalizate. Ele sînt cunoscute sub numele de funcţii de undă Bloch, a căror deducere o vom schiţa în cele ce urmează.

Să considerăm în acest scop o reţea metalică unidimensională şi un electron care se mişcă sub acţiunea potenţialului periodic unidimensional V, creat de atomii din reţea. Energia potenţială a electronului satisface condiţia:

$$V(x) = V(x + a), \qquad \text{(XXV, 1—1)}$$

a fiind perioada, rezultată din periodicitatea reţelei. În aceste condiţii ecuaţia lui Schrödinger ia forma:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - V(x)]\psi = 0. \qquad \text{(XXV, 1—2)}$$

---

[2]) F. Bloch, *Z. Physik*, **52**, 555 (1928).

Potrivit teoremei lui Bloch [1]) această ecuaţie admite soluţiile :

$$\psi_1(x) = e^{ikx} u_k(x); \quad \psi_2(x) = e^{-ikx} u_k(x), \qquad \text{(XXV, 1—3)}$$

în care :

$$u_k(x) = u_k(x + a). \qquad \text{(XXV, 1—4)}$$

Soluţiile sînt deci unde plane modulate de funcţia $u_k(x)$ de aceeaşi periodicitate cu reţeaua. Funcţiile de tipul (XXV, 1—3) — (XXV, 1—4) sînt numite *funcţii Bloch*. Ele se bucură de următoarea proprietate :

$$\psi_1(x+a) = \psi_1(x)\, e^{ika}, \quad \psi_2(x+a) = \psi_2(x)\, e^{-ika}. \qquad \text{(XXV, 1—5)}$$

Într-adevăr, înlocuind în expresia funcţiei ψ_1 pe x prin $x+a$, se obţine :

$$\psi_1(x+a) = e^{ik(x+a)} u_k(x+a) = e^{ikx} e^{ika} u_k(x+a).$$

Cum $u_k(x+a) = u_k(x)$ şi $e^{ikx} u_k(x) = \psi_1(x)$, rezultă :

$$\psi_1(x+a) = \psi_1(x)\, e^{ika}.$$

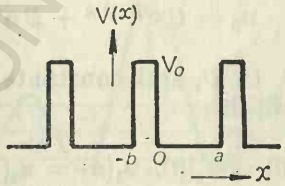


Fig. XXV — 1. — Potenţialul după Kronig—Penney.

În acelaşi mod se dovedeşte valabilitatea ecuaţiei a doua din (XXV, 1—5).

Pentru a obţine spectrul energiei electronului sub acţiunea unui potenţial periodic să urmărim mişcarea acestuia, raportînd-o la modelul simplu unidimensional imaginat de Kronig şi Penney [2]). Energia potenţială a electronului este reprezentată printr-un şir periodic de gropi patrate aşa cum se vede în figura XXV—1. Perioada potenţialului este $(a+b)$. În regiuni ca aceea în care $0<x<a$, energia potenţială este nulă, în regiuni ca aceea în care $-b < x < 0$, energia potenţială este V_0. Aceasta din urmă poate fi privită ca o aproximaţie a potenţialului din vecinătatea atomului.

În cele două regiuni ecuaţiile lui Schrödinger devin :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\,\psi = 0, \qquad 0<x<a, \qquad \text{(XXV, 1—6)}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V_0]\psi = 0, \qquad -b<x<0. \qquad \text{(XXV, 1—7)}$$

[1]) F. Bloch, *Z. Physik*, **52**, 555 (1928). Demonstraţia teoremei se poate urmări spre exemplu în : A.J. Dekker, „Solid State Physics", London, 1962, p. 241.

[2]) R. de L. Kronig, W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc.*, **A 130**, 499 (1930) ; A. J. Dekker, op. cit., p. 243.

Vom presupune că energia electronului, E, este mai mică decît V_0. Să definim prin ecuaţiile :

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad \beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V_0) \qquad \text{(XXV, 1—8)}$$

două cantităţi reale α şi β. Cum soluţiile ecuaţiilor (XXV, 1—6) şi (XXV, 1—7) trebuie să fie funcţii Bloch de forma $e^{ikx} u_k(x)$, se obţin următoarele ecuaţii pentru $u_k(x)$, după înlocuirile şi operaţiile corespunzătoare :

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u = 0, \quad 0 < x < a, \qquad \text{(XXV, 1—9)}$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} - (\beta^2 + k^2)u = 0, \quad -b < x < 0. \qquad \text{(XXV, 1—10)}$$

Aceste ecuaţii au următoarele soluţii :

$$\begin{aligned} u_1 &= A\, e^{i(\alpha - k)x} + B\, e^{-i(\alpha + k)x}, \quad 0 < x < a, \\ u_2 &= C\, e^{(\beta - ik)x} + D\, e^{-(\beta + ik)x}, \quad -b < x < 0, \end{aligned} \qquad \text{(XXV, 1—11)}$$

în care, A, B, C, D, sînt constante. Ele trebuie să fie astfel alese ca să satisfacă condiţiile :

$$\begin{aligned} &u_1(0) = u_2(0), \; u_1(a) = u_2(-b), \\ &\left(\frac{du_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{x=0}, \; \left(\frac{du_1}{dx}\right)_a = \left(\frac{du_2}{dx}\right)_{-b}. \end{aligned} \qquad \text{(XXV, 1—12)}$$

Condiţiile din stînga sînt cerute de continuitatea funcţiilor de undă şi a derivatelor acestora ; condiţiile din dreapta sînt necesare pentru periodicitatea funcţiei $u_k(x)$. Aplicînd aceste condiţii ecuaţiilor (XXV, 1—11) se obţine un sistem de patru ecuaţii liniare şi omogene în raport cu constantele A, B, C, D. Sistemul are soluţii numai dacă determinantul coeficienţilor acestor constante se anulează. Efectuînd calculele se obţine următoarea condiţie :

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin h\beta b \sin \alpha a + \cos h\beta b \cos \alpha a = \cos k(a+b). \qquad \text{(XXV, 1—13)}$$

Pentru a obţine o ecuaţie mai avantajoasă se consideră cazul cînd barierele de potenţial V_0 tind la infinit cînd b se apropie de zero, produsul $V_0 b$ rămînînd constant. În aceste condiţii (XXV, 1—13) se reduce la expresia :

$$\frac{4\pi^2 m V_0 b}{h^2 \alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka. \qquad \text{(XXV, 1—14)}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să introducem acum cantitatea:

$$P = \frac{4\pi^2 m V_0 b}{h^2} a, \qquad \text{(XXV, 1—15)}$$

care este o măsură a ariei $V_0 b$, a barierei de potențial; cînd P crește legătura unui electron la un potențial particular se intensifică. Din aceste ultime ecuații rezultă că soluții pentru funcțiile de undă există numai dacă:

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka. \qquad \text{(XXV, 1—16)}$$

Pentru exemplificare, s-a reprezentat în figura XXV—2 expresia din partea stîngă a acestei din urmă ecuații în funcție de αa pentru $P = \frac{3\pi}{2}$. Deoarece α^2 este proporțional cu energia E, abscisa αa este ea însăși o măsură a energiei. Partea dreaptă a ecuației ia numai valori cuprinse între -1 și $+1$, așa cum reiese din figură. Condiția (XXV, 1—16) este deci îndeplinită numai pentru valori ale abscisei αa pentru care partea stîngă rămîne cuprinsă între ± 1.

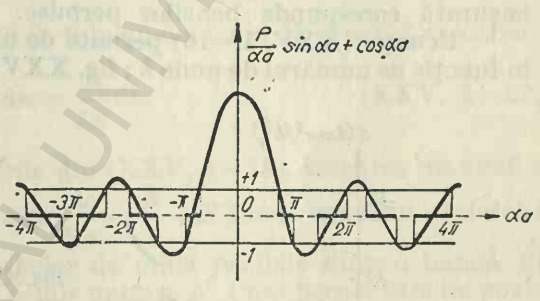


Fig. XXV—2. — $P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$ în funcție de αa.

Din figura XXV—2 se desprind următoarele concluzii importante:

— spectrul energiei electronului constă dintr-un număr permis de benzi de energie separate prin regiuni spectrale interzise. Regiunile permise sînt linii orizontale pline;

— lărgimea benzilor permise de energie crește odată cu creșterea valorilor αa, adică cu creșterea energiei E;

— lărgimea unei anumite benzi permise descrește cu creșterea cantității P, adică cu creșterea *energiei de legătură* a electronilor. În cazul extrem cînd $P \to \infty$, regiunile permise devin infinit de înguste și spectrul de energie devine un spectru de linii. Atunci, ecuația (XXV, 1—16) are soluții numai dacă $\sin \alpha a = 0$, adică $\alpha a = \pm n\pi$, unde $n = 1, 2, 3, \ldots$ Potrivit ecuațiilor (XXV, 1—8) spectrul energiei devine:

$$E_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2, \quad P \to \infty. \qquad \text{(XXV, 1—17)}$$

Regăsim expresia (XV, 2—3) a energiei unei particule libere într-o groapă de potențial.

Aceste concluzii sînt repetate în figura XXV—3, în care energia este reprezentată în funcţie de P. Cînd $P = 0$, spectrul de energie este cvasi-continuu. Cînd $P = \infty \left(\frac{4\pi}{P} = 0\right)$, rezultă spectrul de linii menţionat mai

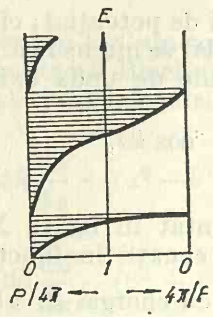


Fig. XXV —3. — Domenii de energie permise şi interzise în funcţie de P.

înainte. La o valoare dată a cantităţii P, poziţia şi lărgimea benzilor permisă şi interzise se obţine ridicînd perpendiculara corespunzătoare : aria haşurată corespunde benzilor permise.

Ecuaţia (XXV, 1—16) permite de asemenea să se obţină energia E în funcţie de numărul de unde k : fig. XXV—4. Aceasta duce la concluziile :

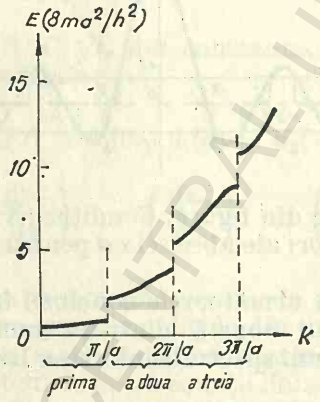


Fig. XXV—4.—Energia în funcţie de k pentru $P = \frac{3\pi}{2}$

— Faţă de k, discontinuităţi în E apar atunci cînd :

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \text{(XXV, 1—18)}$$

De notat că figura XXV — 4 redă numai jumătate din curba $E(k)$. De aceea prima regiune (zonă Brillouin) se întinde între $-\frac{\pi}{a}$ şi $+\frac{\pi}{a}$; a doua zonă este formată din două părţi, una de la $-\frac{\pi}{a}$ la $-\frac{2\pi}{a}$ iar a doua de la $\frac{\pi}{a}$ la $\frac{2\pi}{a}$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

— În cadrul unei benzi de energie, energia este o funcție periodică de k : înlocuind în (XXV, 1—16) k prin $k + \frac{2\pi}{a} n$, n fiind un întreg, partea dreaptă a ecuației nu se schimbă.

În considerațiile precedente s-a presupus un cristal metalic infinit. Să examinăm acum consecințele impuse de condițiile de limită ale unui cristal finit. În cazul unui cristal liniar de lungime L, condiția de limită poate fi exprimată prin ecuația :

$$\psi(x + L) = \psi(x). \qquad \text{(XXV, 1—19)}$$

Funcțiile de undă fiind funcții Bloch, putem scrie :

$$e^{ik(x+L)} a_k(x + L) = e^{ikx} u_k(x). \qquad \text{(XXV, 1—20)}$$

Din cauza periodicității funcției u_k, rezultă $u_k(x+L) = u_k(x)$ și condițiile de limită cer valabilitatea expresiei :

$$k = \frac{2\pi}{L} n, \; n = \pm 1, \; \pm 2, \; \pm \ldots \qquad \text{(XXV, 1—21)}$$

Numărul funcțiilor de undă posibile într-un domeniu dk ia astfel valoarea :

$$dn = \frac{L}{2\pi} dk. \qquad \text{(XXV, 1—22)}$$

Deoarece k este limitat la valorile din (XXV, 1—18), valoarea maximă a numărului n din (XXV, 1—21) este $\frac{L}{2a} = \frac{N}{2}$, N fiind numărul celulelor unitate : numărul total al funcțiilor de undă posibile dintr-o bandă de energie este egal cu numărul de celule unitare N. Cum fiecare funcție poate fi atribuită la doi electroni (principiul lui Pauli), numărul maxim de electroni dintr-o bandă de energie este 2 N, cînd banda este complet ocupată.

Teoria benzilor de energie permite explicarea deosebirii dintre conductori (reprezentați prin metale) și izolatori. În figura XXV — 5 sînt consi-

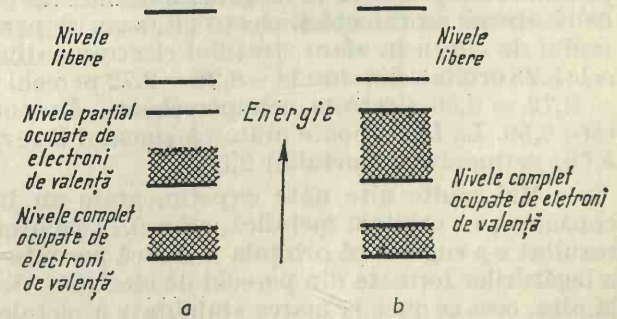


Fig. XXV—5. — Distribuția electronilor în metale și izolatori.

derate substanțe idealizate în care benzile sînt distincte și precis separate între ele. Electronii sînt presupuși a se deplasa de jos, de la nivelul cel mai coborît, în sus. În cazul a, al unui conductor metalic, banda superioară este numai parțial ocupată de electroni ; în cazul b, al unui izolator, aceasta este

complet ocupată. Aplicînd un cîmp electric conductorului metalic, se produce un curent de electroni în direcţia cîmpului, spre nivelele libere din banda de energie parţial neocupată.

În cazul unui izolator, un asemenea curent nu se poate produce deoarece banda superioară de energie este complet ocupată. Numai aplicînd un cîmp electric puternic, un număr mic de electroni se pot ridica la banda liberă cea mai apropiată care ia numele de bandă de conducţie.

2. APLICAREA METODEI LEGĂTURILOR DE VALENŢĂ

Tabloul XII — 19 în care sînt date formulele chimice ale cîtorva combinaţii intermetalice, ne arată că valenţa metalelor se pune sub un aspect nou, deosebit de cel cunoscut de la combinaţiile polare şi covalente. Pentru a stabili valenţa metalelor Pauling [1]) a propus utilizarea principalelor lor proprietăţi fizice : densitatea, duritatea, temperatura de fuziune şi de fierbere, entalpia de fuziune şi de vaporizare. Începînd cu potasiul şi terminînd cu cromul apare o strînsă corelaţie între schimbarea acestor proprietăţi şi creşterea valenţei elementelor K, Ca, Sc, Ti, V, Cr de la 1 la 6. Aceeaşi valenţă metalică 6 este atribuită elementelor Mn, Fe, Co şi Ni.

Proprietăţile menţionate ale cuprului şi zincului indică pentru aceste elemente valenţe mai mici decît 6. Proprietăţile magnetice ale aliajelor de nichel şi cupru pot fi utilizate pentru a deduce valenţa cuprului. Astfel, momentul magnetic de saturaţie al aliajului feromagnetic de nichel şi cupru descreşte liniar cu creşterea fracţiunii atomice de cupru, pentru a ajunge la valoarea zero la 56 procente atomice de cupru. Acest aliaj are $10 \times 0{,}44 + 11 \times 0{,}56 = 10{,}56$ electroni exteriori stratului de argon pe atom. Presupunînd că valenţa metalică rămîne egală cu 6 atît pentru nichel cît şi pentru cupru, 6 orbitale sînt cerute pentru electronii de valenţă şi 2,28 orbitale pentru restul de 4,56 electroni. Deci 8,28 orbitale sînt ocupate în afara stratului electronic din argon. Rămîn 0,72 orbitale pe atom din 9 orbitale stabile (5 orbitale 3 *d*, 1 orbitală 4 *s* şi 3 orbitale 4 *p*) care constituie *orbitala metalică*. Se presupune acum că aceeaşi orbitală, 0,72 pe atom este prezentă în cupru, rămînînd 8,28 orbitale pentru a fi ocupate de electronii de valenţă şi electronii neparticipanţi. Cei 11 electroni ai atomului de cupru în afara stratului electronic din argon pot fi introduşi în cele 8,28 orbitale din care $11 - 8{,}28 = 2{,}72$ perechi neparticipante şi $11 - 2 \times 2{,}72 = 3{,}56$ electroni neîmperecheaţi. În concluzie valenţa cuprului este 5,56. La fel se poate arăta că zincului îi revine valenţa 4,56, galiului, 3,56, germaniului (metalic) 2,56.

Mai multe alte date experimentale au îndreptăţit pe Pauling să considere, ca orbitală metalică, cifra 0,72 pe atom. Pentru a explica acest rezultat s-a sugerat că orbitala metalică permite o *rezonanţă nesincronizată* a legăturilor formate din perechi de electroni, de la o poziţie interatomică la alta, ceea ce duce la marea stabilitate a metalelor. Aşa spre exemplu, litiul formează în fază gazoasă molecule biatomice în care atomii sînt asociaţi printr-o legătură covalentă. În litiul metalic însă atomul are 8 vecini

[1]) L. Pauling, *Phys. Rev.*, 54, 899 (1938); op. cit., p. 394.

şi un electron de valenţă care permite formarea unei legături printr-o pereche de electroni cu fiecare din vecinii săi. Legăturile pot fi considerate în rezonanţă între poziţii alternative, adică între cele 8 poziţii dintre fiecare atom şi vecinii săi cei mai apropiaţi. Dacă fiecare atom ar rămîne electric neutru, păstrîndu-şi electronul de valenţă, stabilizarea prin rezonanţă de legătură sincronizată:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Li-Li} & \mathrm{Li} & \mathrm{Li} \\ & | & | \\ \mathrm{Li-Li} & \mathrm{Li} & \mathrm{Li} \end{array}$$

ar fi relativ slabă, comparabilă cu cei din molecula de benzen. La o stabilizare incomparabil mai mare duce rezonanţa de legătură nesincronizată:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{Li-Li} & \mathrm{Li} & -\mathrm{Li}^- \\ & & | \\ \mathrm{Li-Li} & \mathrm{Li}^+ & -\mathrm{Li} \end{array}$$

Dar rezonanţa nesincronizată reclamă o orbitală adiţională, pe atomii care obţin o nouă legătură. Această orbitală adiţională este *orbitala metalică*.

O confirmare a valorii fracţionare a orbitalei atomice rezultă spre exemplu şi din considerarea distanţelor interatomice din cele două forme alotrope ale staniului. Distanţele interatomice $D(n)$ şi $D(1)$ care corespund la indicii de legătură n şi 1 sînt legate între ele prin ecuaţia [1]:

$$D(n) = D(1) - 0{,}600 \log n. \qquad \text{(XXV, 2—1)}$$

Experienţa arată că ecuaţia redă cu exactitate distanţele interatomice observate. În staniul cenuşiu, distanţa interatomică este 2,20Å. Cum în această formă alotropică legătura este covalentă, putem lua $D(1) = 2{,}80$ Å. În staniul alb, un atom este înconjurat de 4 atomi vecini la o distanţă de 3,016 fiecare şi de alţi doi atomi la cîte o distanţă de 3,175 Å. Ecuaţia (XXV, 2—1) duce la indici de legătură egali respectiv cu 0,44 şi 0,24. Din aceste date rezultă valenţa:

$$4 \times 0{,}44 + 2 \times 0{,}24 = 2{,}24.$$

Ca şi germaniul, staniul are valenţa metalică egală cu 2,56. În limita erorilor de care sînt afectate distanţele atomice, concordanţa dintre aceste cifre poate fi privită ca satisfăcătoare.

---

[1]) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 542 (1947): op. cit., p. 255, 400.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice I

EVALUAREA INTEGRALEI $\oint p_r dr$

Pentru evaluarea integralei:

$$\oint p_r dr$$

să reamintim relaţiile:

$$p_r = m\frac{dr}{dt} = m\frac{dr}{d\varphi}\cdot\frac{d\varphi}{dt};\quad dr = \frac{dr}{d\varphi}d\varphi.$$

Cum $p_\varphi = mr^2\frac{d\varphi}{dt}$, prima relaţie devine:

$$p_r = \frac{p_\varphi}{r^2}\frac{dr}{d\varphi}.$$

Ţinînd seamă de a doua relaţie şi de ultimul rezultat, integrala ia forma:

$$\oint p_r dr = p_\varphi\int_0^{2\pi}\left(\frac{1}{r}\cdot\frac{dr}{d\varphi}\right)^2 d\varphi. \tag{1}$$

Cu ajutorul ecuaţiei elipsei:

$$r = \frac{\varepsilon p}{1+\varepsilon\cos\varphi}$$

şi a relaţiilor:

$$\varepsilon p = \frac{b^2}{a},\quad b^2 = a^2(1-\varepsilon^2),$$

p fiind acum parametrul elipsei, se obţine succesiv:

$$\frac{1}{r} = \frac{1+\varepsilon\cos\varphi}{a(1-\varepsilon^2)},\quad \ln r = \ln a + \ln\frac{1-\varepsilon^2}{1+\varepsilon\cos\varphi}.$$

Diferenţiind în raport cu φ:

$$\frac{1}{r}\frac{dr}{d\varphi} = \frac{1+\varepsilon\cos\varphi}{1-\varepsilon^2}(1-\varepsilon^2)\frac{\varepsilon\sin\varphi}{(1+\varepsilon\cos\varphi)^2} = \frac{\varepsilon\sin\varphi}{1+\varepsilon\cos\varphi}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și introducînd rezultatul în (1), integrala devine:

$$J = p_\varphi \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{r} \frac{dr}{d\varphi} \right)^2 d\varphi = p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2\varphi}{(1 + \varepsilon \cos\varphi)^2} d\varphi. \tag{2}$$

Punînd $\varepsilon \sin \varphi = u$, $\frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = v$ și integrînd prin părți rezultă:

$$p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon^2 \sin^2\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi = p_\varphi \frac{\varepsilon \sin \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \Bigg|_0^{2\pi} - p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi.$$

Primul termen din dreapta egalității fiind nul, integrala se reduce la expresia (3):

$$J = - p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} d\varphi. \tag{3}$$

Înmulțind ecuația (2) cu -1, ecuația (3) cu $+2$ și adunînd se obține succesiv:

$$J = - p_\varphi \int_0^{2\pi} \left[\frac{\varepsilon^2 \sin^2 \varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} + 2 \frac{\varepsilon \cos \varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \right] d\varphi =$$

$$= - p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{1 + 2\varepsilon \cos \varphi + \varepsilon^2 \cos^2\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi + p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi =$$

$$= - 2\pi p_\varphi + p_\varphi \int_0^{2\pi} \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2} d\varphi. \tag{4}$$

Reintroducînd ecuația elipsei și ținînd seamă de relația $\varepsilon p = \frac{b^2}{a}$, se obține mai întîi:

$$\frac{1}{1 + \varepsilon \cos \varphi} = \frac{ra}{b^2}.$$

Deci:

$$J = - 2\pi p_\varphi + \frac{(1 - \varepsilon^2)a^2}{b^4} p_\varphi \int_0^{2\pi} r^2 d\varphi.$$

Integrala reprezintă însă dublul ariei elipsei care este egală cu πab. Rezultă finalmente:

$$\oint p_r \, dr = - 2\pi p_\varphi + 2\pi \frac{(1 - \varepsilon^2)a^2}{b^3} p_\varphi. \tag{5}$$

Acest rezultat a fost utilizat în § VIII, 3 pentru deducerea ecuației (VIII, 3—7).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice II

EFECTUAREA INTEGRALELOR $J_1 = \oint p_r dr$, $J_3 = \oint p_\vartheta d\vartheta$

Vom introduce în ecuația (VIII, 4—2) funcția de acțiune W, legată de momentele p_r, p_ϑ, p_ψ prin relațiile:

$$p_r = \frac{\partial W}{\partial r}, \qquad p_\vartheta = \frac{\partial W}{\partial \vartheta}, \qquad p_\psi = \frac{\partial W}{\partial \psi}.$$

Se obține astfel ecuația diferențială:

$$E = \frac{1}{2m_0}\left[\left(\frac{\partial W}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\left(\frac{\partial W}{\partial \psi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)^2\right] - \frac{Ze^2}{r}. \tag{1}$$

Ecuația se poate rezolva prin separarea variabilelor, punînd:

$$W(r, \psi, \vartheta) = W_1(r) + W_2(\psi) + W_3(\vartheta). \tag{2}$$

Înlocuind derivatele parțiale din ecuația precedentă, rezultă:

$$2m_0 E = \left(\frac{dW_1}{dr}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\vartheta}\left(\frac{dW_2}{d\psi}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{dW_3}{d\vartheta}\right)^2 - \frac{2m_0 Ze^2}{r}. \tag{3}$$

Deoarece ψ este variabilă ciclică:

$$p_\psi = \frac{dW_2}{d\psi} = \alpha_\psi, \tag{4}$$

α_ψ fiind o constantă. Ecuația (3) devine atunci:

$$2m_0 E = \left(\frac{dW_1}{dr}\right)^2 + \frac{\alpha_\psi^2}{r^2 \sin^2\vartheta} + \frac{1}{r^2}\left(\frac{dW_3}{d\vartheta}\right)^2 - \frac{2m_0 Ze^2}{r}. \tag{5}$$

Variabila ψ este astfel separată. Pentru separarea variabilelor r și ϑ vom scrie ecuația (5) sub forma:

$$r^2\left(\frac{dW_1}{dr}\right)^2 - 2m_0 Ze^2 r - 2m_0 Er^2 = -\left[\left(\frac{dW_3}{d\vartheta}\right)^2 + \frac{\alpha_\psi^2}{\sin^2\vartheta}\right].$$

Funcția din stînga depinde numai de r iar cea din dreapta numai de ϑ. Pentru ca egalitatea să subsiste trebuie ca ambele funcții să fie egale cu aceeași constantă α_ϑ^2: De aici rezultă consecutiv:

$$\left(\frac{dW_1}{dr}\right)^2 = \frac{2m_0 Ze^2}{r} + 2m_0 E - \frac{\alpha_\vartheta^2}{r^2}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{dW_3}{d\vartheta}\right)^2 + \frac{\alpha_\psi^2}{\sin^2\vartheta} = \alpha_\vartheta^2. \tag{7}$$

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

Integralele de efectuat devin:

$$J_1 = \oint \frac{1}{r} \sqrt{2m_0Er^2 + 2m_0Ze^2r - \alpha_\vartheta^2}\, dr, \tag{8}$$

$$J_3 = \oint \sqrt{\alpha_\vartheta^2 - \frac{\alpha_\psi^2}{\sin^2\vartheta}}\, d\vartheta. \tag{9}$$

Pentru efectuarea ultimei integrale se fac substituţiile: $\cos\vartheta = \xi \sqrt{1 - \frac{\alpha_\psi^2}{\alpha_\vartheta^2}}$, apoi $\xi = \frac{u}{\sqrt{1+u^2}}$. Procedînd la o descompunere în fracţii simple şi ţinînd seamă de condiţia $\frac{\alpha_\vartheta^2 - \alpha_\psi^2}{\alpha_\vartheta^2} < 1$, rezultă integrala nedefinită:

$$W_3 = \alpha_\vartheta \operatorname{arc\,tg} \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} - \alpha_\psi \operatorname{arc\,tg} \frac{\alpha_\psi}{\alpha_\vartheta} \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}}. \tag{10}$$

Cînd ξ parcurge un ciclu complet de la -1 la $+1$ şi înapoi, rezultă:

$$J_3 = \oint \sqrt{\alpha_\vartheta^2 - \frac{\alpha_\psi^2}{\sin^2\vartheta}}\, d\vartheta = 2\pi(\alpha_\vartheta - \alpha_\psi). \tag{11}$$

Pentru integrala nedefinită W_1 se obţine:

$$W_1(r) = \sqrt{2m_0Er^2 + 2m_0Ze^2r - \alpha_\vartheta^2} + \tag{12}$$

$$+ \frac{m_0Ze^2}{\sqrt{-2m_0E}} \operatorname{arc\,sin} \frac{-m_0E - m_0Ze^2}{\sqrt{m_0^2Z^2e^4 + 2\alpha_\vartheta^2 m_0E}} - \alpha_\vartheta \operatorname{arc\,sin} \frac{m_0Ze^2r - \alpha_\vartheta^2}{r\sqrt{m_0^2Z^2e^4 + 2\alpha_\vartheta^2 m_0E}}.$$

Din ecuaţia:

$$2m_0Er^2 + 2\, m_0Ze^2r - \alpha_\vartheta^2 = 0 \tag{13}$$

se determină valoarea maximă şi minimă a variabilei r. Făcînd să varieze r de la r_{min} la r_{max} şi apoi la r_{min}, primul termen din (12) nu se schimbă (el este nul la începutul şi sfîrşitul ciclului) cele două arce variază fiecare cu 2π rezultînd:

$$J_1 = \oint \frac{1}{r} \sqrt{2m_0Er^2 + 2\, m_0Ze^2r - \alpha_\vartheta^2}\; dr = 2\pi \left(\frac{m_0Ze^2}{\sqrt{-2m_0E}} - \alpha_\vartheta \right). \tag{14}$$

Ca aplicaţie să formăm:

$$J_1 + 2\pi\alpha_\vartheta = \frac{2\pi\, m_0\, Ze^2}{\sqrt{-2m_0E}}.$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de unde:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{(J_1 + 2\pi\alpha_\vartheta)^2}.$$

Ținînd seamă de (11) și de expresia momentului p_ψ:

$$J_2 = \oint p_\psi \, d\psi = \oint \alpha_\psi \, d\psi = 2\pi \alpha_\psi$$

se obține:

$$E = -\frac{2\pi^2 m_0 Z^2 e^4}{(J_1 + J_2 + J_3)^2}. \tag{15}$$

De acest rezultat ne-am folosit în § VIII, 4.

Apendice III

OPERATORII M_x, M_y, M_z ÎN COORDONATE SFERICE

Să calculăm ca exemplu M_x. În coordonate carteziene, M_x este dat de relația:

$$M_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right).$$

Pentru a trece la coordonate sferice, utilizăm cunoscutele relații de transformare:

$$x = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad y = r\sin\vartheta\sin\varphi, \quad z = r\cos\vartheta,$$

din care se obțin transformările inverse:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2; \qquad \cos\vartheta = \frac{z}{x^2 + y^2 + z^2}, \qquad \operatorname{tg}\varphi = \frac{y}{x}.$$

Expresia operatorului M_x devine:

$$M_x = \frac{h}{2\pi i}\left[r\sin\vartheta\sin\varphi\left(\frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\vartheta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\cdot\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) -\right.$$

$$\left. - r\cos\vartheta\left(\frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\vartheta}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\right];$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din transformările inverse se calculează derivatele parțiale necesare:

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \cos\vartheta, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -\frac{\sin\vartheta}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial r}{\partial y} = \sin\vartheta \sin\varphi, \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{r}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{\cos\varphi}{r\sin\vartheta}.$$

Introducîndu-le în expresia operatorului M_x, rezultă:

$$M_x = \frac{h}{2\pi i}\left[(r\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi - r\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi)\frac{\partial}{\partial r} - (\sin^2\vartheta\sin\varphi + \cos^2\vartheta\sin\varphi)\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \right.$$

$$\left. - \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\Bigg] = \frac{h}{2\pi i}\left(-\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right).$$

Pe aceeași cale se ajunge la M_y și M_z:

$$M_y = \frac{h}{2\pi i}\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),$$

$$M_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Apendice IV

POLINOAMELE LUI LEGENDRE DE GRADUL n

Polinoamele lui Legendre de gradul n, calculate din formula:

$$P_n(x) = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{n!}\left\{x^n - \frac{n(n-d)}{2(2n-1)}x^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2.4.(2n-1)(2n-3)}x^{n-4} - \ldots\right\}$$

$P_0(x) = 1$

$P_1(x) = x$

$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$

$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$

$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$

$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$

BUJIASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$P_6(x) = \frac{1}{16}(231x^6 - 315x^4 + 105x^2 - 5)$$

$$P_7(x) = \frac{1}{16}(429x^7 - 693x^5 + 315x^3 - 35x)$$

Polinoamele $P_n(\cos\vartheta)$ se calculează din formula:

$$P_n(\cos\vartheta) = 2\frac{1.3.5.\ldots.(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}\left\{\cos n\vartheta + \frac{1.n}{1.(2n-1)}\cos(n-2)\vartheta + \right.$$

$$\left. + \frac{1.3.n(n-1)}{1.2.(2n-1)(2n-3)}\cos(n-4)\vartheta + \ldots\right\}$$

$$P_0(\cos\vartheta) = 1$$

$$P_1(\cos\vartheta) = \cos\vartheta$$

$$P_2(\cos\vartheta) = \frac{1}{4}(3\cos 2\vartheta + 1)$$

$$P_3(\cos\vartheta) = \frac{1}{8}(5\cos 3\vartheta + \cos\vartheta)$$

$$P_4(\cos\vartheta) = \frac{1}{64}(35\cos 4\vartheta + 20\cos 2\vartheta + 9)$$

$$P_5(\cos\vartheta) = \frac{1}{125}(63\cos 5\vartheta + 35\cos 3\vartheta + 30\cos\vartheta)$$

$$P_6(\cos\vartheta) = \frac{1}{512}(231\cos 6\vartheta + 126\cos 4\vartheta + 105\cos 2\vartheta + 50)$$

$$P_7(\cos\vartheta) = \frac{1}{1024}(429\cos 7\vartheta + 231\cos 5\vartheta + 189\cos 3\vartheta + 175\cos\vartheta)$$

Apendice V

EVALUAREA INTEGRALEI (XV, 5—15)

Pentru evaluarea integralei (XV, 5—15) se înlocuieşte P_n^m prin expresia sa din (XV, 5—9) şi apoi se integrează prin părţi. Se obţine rezultatul:

$$\int_{-}^{+1}[P_n^m(x)]^2\,dx = \int_{-1}^{+1}(1-x^2)^m\frac{d^mP_n}{dx^m}\cdot\frac{d^mP_n}{dx^m}\,dx =$$

$$= \left[(1-x^2)^m\frac{d^mP_n}{dx^m}\cdot\frac{d^{m-1}P_n}{dx^{m-1}}\right]\Bigg|_{-1}^{+1} - \int_{-1}^{+1}\frac{d^{m-1}P_n}{dx^{m-1}}\frac{d}{dx}\left[(1-x^2)^m\frac{d^mP_n}{dx^m}\right]dx.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Primul termen din dreapta egalității este nul din cauza factorului $(1 - x^2)$. Derivata $\frac{d}{dx}\left[(1 - x^2)^m \frac{d^m P_n}{dx^m}\right]$ rezultă de asemenea derivînd de $(m + n)$ ori expresia:

$$(1 - x^2)\frac{dy}{dx} + 2nxy = 0,$$

făcînd $\frac{d^n y}{dx^n} = P_n$ și înmulțind cu $(1 - x^2)^{m-1}$. Rezultă succesiv:

$$(1 - x)^2 \frac{d^{m+n+1}}{dx^{m+n+1}} y - 2mx \frac{d^{m+n}}{dx^{m+n}} y + (m + n)(n - m + 1) \frac{d^{m+n-1}}{dx^{m+n-1}} y = 0,$$

$$(1 - x^2)\frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} P_n - 2mx \frac{d^m P_n}{dx^m} + (m + n)(n - m + 1) \frac{d^{m-1} P_n}{dx^{m-1}} = 0,$$

$$(1 - x^2)^m \frac{d^{m+1}}{dx^{m+1}} P_n - 2mx (1 - x^2)^{m-1} \frac{d^m P_n}{dx^m} + (m+n)(n-m+1)(1-x^2)^{m-1} \frac{d^{m-1} P_n}{dx^{m-1}} = 0.$$

Primii doi termeni pot fi scriși sub forma:

$$\frac{d}{dx}\left[(1 - x^2)^m \frac{d^m P_n}{dx^m}\right].$$

Expresia fiind egală cu $-(n + m)(n - m + 1)(1 - x^2)^{m-1} \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} P_n$, integrala (XV, 5—15) devine:

$$\int_{-1}^{+1} [P_n(x)]^2 \, dx = (n + m)(n - m + 1) \int_{-1}^{+1} (1 - x^2)^{m-1} \left[\frac{d^{m-1} P_n}{dx^{m-1}}\right]^2 dx =$$

$$= (n + m)(n - m + 1) \int_{-1}^{+1} [P_n^{m-1}(x)]^2 \, dx.$$

Continuînd procesul se obține:

$$\int_{-1}^{+1} [P_n^m(x)]^2 dx = \frac{(n + m)!}{(n - m)!} \int_{-1}^{+1} [P_n(x)]^2 \, dx.$$

Această din urmă integrală se efectuează înlocuind sub semnul sumă polinomul lui Legendre P_n prin expresia sa din (XV, 5—10):

$$\int_{-1}^{+1} [P_n(x)]^2 \, dx = \frac{1}{[2^n n!]^2} \int_{-1}^{+1} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n \frac{d^n}{dx^n} [x^2 - 1)^n \, dx.$$

BCUIAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrînd prin părți de n ori, aceasta se reduce la forma:

$$\int_{-1}^{+1} [P_n(x)]^2\,dx = \frac{(-1)^n}{[2^n n!]^2}\int^{+1}(x^2-1)^n\frac{d^{2n}}{dx^{2n}}(x^2-1)^n dx =$$

$$= \frac{(-1)^n}{[2^n n!]^2}\int_{-1}^{+1}(x^2-1)^n\,(2n)!\,dx = \frac{(2n)!}{(2^n n!)^2}\int_{-1}^{+1}(1-x)^n(1+x)^n\,dx.$$

Cum:

$$\int_{-1}^{+1}(1-x)^n\,(1+x)^n\,dx = \frac{n}{n+1}\int^{+1}(1-x)^{n-1}\,(1+x)^{n+1}\,dx =$$

$$= \frac{n(n-1)\ldots 1}{(n+1)(n+2)\ldots 2n}\int_{-1}^{+1}(1+x)^{2n}\,dx = \frac{(n!)^2}{(2n)!}\,\frac{2^{2n+}}{2n+1},$$

integrala (XV, 5—15) devine:

$$\int_{-1}^{+1}[P_n^m(x)]^2\,dx = \frac{(n+m)!}{(n-m)!}\cdot\frac{2}{2n+1}.$$

Apendice VI

POLINOAME LEGENDRE ASOCIATE (FUNCȚII SFERICE ASOCIATE) NORMALIZATE: $\underset{l,\pm m}{\Theta}(\vartheta)$:

$l=0 \quad m=0 \quad \Theta_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

$l=1 \quad m=0 \quad \Theta_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}}\cos\vartheta$

$l=1 \quad m=\pm 1 \quad \Theta_{1,\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{4}}\sin\vartheta$

$l=2 \quad m=0 \quad \Theta_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\vartheta - 1$

$l=2 \quad m=\pm 1 \quad \Theta_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4}}\sin\vartheta\cos\vartheta$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$l = 2 \qquad m = \pm 2 \qquad \Theta_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^2 \vartheta$

$l = 3 \qquad m = 0 \qquad \Theta_{3,0} = \sqrt{\frac{63}{8}} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \vartheta - \cos \vartheta \right)$

$l = 3 \qquad m = \pm 1 \qquad \Theta_{3,\pm 1} = \sqrt{\frac{21}{32}} (5 \cos^2 \vartheta - 1) \sin \vartheta$

$l = 3 \qquad m = \pm 2 \qquad \Theta_{3,\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{16}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta$

$l = 3 \qquad m = \pm 3 \qquad \Theta_{3,\pm 3} = \sqrt{\frac{35}{32}} \sin^3 \vartheta$

Apendice VII

PRIMELE POLINOAME ALE LUI HERMITE:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}$$

$H_0(x) = 1,$

$H_1(x) = 2x,$

$H_2(x) = 4x^2 - 2,$

$H_3(x) = 8x^3 - 12x,$

$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12,$

$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x,$

. . . . . .

. . . . . .

$$H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2x)^{n-4} + \ldots$$

Diferențiind seria termen cu termen rezultă:

$$\frac{dH_n(x)}{dx} = 2n \left[(2x)^{n-1} - \frac{(n-1)(n-2)}{1!} (2x)^{n-3} + \ldots \right] = 2n H_{n-1}(x).$$

Să arătăm acum că funcțiile $H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}$ formează un sistem normalizat în intervalul $\pm\infty$, adică:

$$(-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = 0, \qquad \text{cînd} \quad m \neq n.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să presupunem că $m < n$. Această condiție poate fi scrisă sub forma:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} dx = 0.$$

Integrînd-o prin părți, se obține:

$$(-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx =$$

$$= H_m(x) \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} e^{-x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dH_m}{dx} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} e^{-x^2} dx.$$

Primul termen din dreapta egalității este nul fiindcă e^{-x^2} și toate derivatele sale se anulează pentru $x = \pm \infty$. Înlocuind derivata $\frac{dH_n(x)}{dx}$ prin valoarea calculată mai sus, $2n H_{n-1}(x)$, rezultă:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = (-1)^{n+1} 2m \int_{-\infty}^{+\infty} H_{m-1} \frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}} e^{-x^2} dx.$$

Repetînd operația se obține la sfîrșit:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(x) H_n(x) e^{-x^2} dx = (-1)^{n+m} 2^m m! \int_{-\infty}^{+\infty} H_0(x) \frac{d^{n-m}}{dx^{n-m}} e^{-x^2} dx =$$

$$= (-1)^{n-m} 2^m m! \frac{d^{n-m-1}}{dx^{n-m-1}} e^{-x^2} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

Ortogonalitatea funcțiilor $H_n(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}$ este astfel demonstrată:

Pentru a deduce factorul de normalizare se repetă calculele pentru $m = n$. Rezultă:

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} [H_n(x)]^2 e^{-x^2} dx = (-1)^{2n} 2^n n! A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = 2^n n! \sqrt{\pi} A^2 = 1.$$

Făcînd înlocuirea $\xi = \sqrt{\beta}\, x$, rezultă:

$$2^n n! \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} A^2 = 1,$$

de unde:

$$A = \left(\frac{\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}}{2^n n!} \right)^{1/2}.$$

Este factorul de normalizare din ecuația (XV, 6–8).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice VIII

CÎTEVA DIN POLINOAMELE LUI LAGUERRE ASOCIATE

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = (-1)^{n+l}\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}\left[\rho^{n-l-1} - \frac{(n+l)(n-l-1)}{1!}\rho^{n-l-2} + \right.$$
$$\left. + \frac{(n+l)(n-l-1)(n-l-2)}{2!}\rho^{n-l-3} + \ldots\right]$$

n	l	$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$	Expresia analitică
1	0	L_1^1	-1
2	0	L_2^1	$2\rho - 4$
	1	L_3^3	$-3!$
	0	L_3^1	$-3\rho^2 + 18\rho - 18$
3	1	L_4^3	$28\rho - 96$
	2	L_5^5	$-5!$
	0	L_4^1	$4\rho^3 - 48\rho^2 + 144\rho - 96$
4	1	L_5^3	$-60\rho^2 + 600\rho - 1200$
	2	L_6^5	$720\rho - 4320$
	3	L_7^7	$-7!$

Apendice IX

FUNCȚII RADIALE NORMALIZATE $R_{n,l}$ PENTRU ATOMI HIDROGENOIZI

n	l	$R_{n,l}$
1	0	$R_{1,0} = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$
2	0	$R_{2,0} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$
	1	$R_{2,1} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}r\,e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$0 \quad R_{3,0} = \frac{2}{81\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Z}{a_0}r+2\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$3 \quad 1 \quad R_{3,1} = \frac{4}{81\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Z}{a_0}r-\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$2 \quad R_{3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\,e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

Apendice X

EXPRESIA CÎTORVA FUNCȚII DE UNDĂ PENTRU HIDROGENOIZI [1]

n	l	m	$\psi_{n,l,m}$
1	0	0	$\psi_{1,s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$
2	0	0	$\psi_{2,s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)e^{-\frac{Z}{a_0}r}$
2	1	0	$\psi_{2,p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}r\,e^{-\frac{Z}{2a_0}}\cos\vartheta$
2	1	±1	$\psi_{2,p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}r\,e^{-\frac{Z}{2a_0}}\sin\vartheta\cos\varphi$
			$\psi_{2,p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z}{a_0}r\,e^{-\frac{Z}{2a_0}}\sin\vartheta\sin\varphi$
3	0	0	$\psi_{3,s} = \frac{3}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Z}{a_0}r+2\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$
3	0	1	$\psi_{3,p_z} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Z}{a_0}r-\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\cos\vartheta$
3	1	±1	$\psi_{3,p_x} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Z}{a_0}r-\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin\vartheta\cos\varphi$
			$\psi_{3,p_y} = \frac{2}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6\frac{Z}{a_0}r-\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right)e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin\vartheta\sin\varphi$

[1]) Vezi de asemenea : E. V. Spolski, op. cit., II, p. 99.

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

3 2 0 $\psi_{3,d_{z^2}} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}(3\cos^2\vartheta - 1)$

3 2 ± 1 $\psi_{3,d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi$

$\psi_{3,d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi$

3 2 ± 2 $\psi_{3,d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin^2\vartheta\cos 2\varphi$

$\psi_{3,d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2}{a_0^2}r^2 e^{-\frac{Z}{3a_0}r}\sin^2\vartheta\sin 2\varphi$

Apendice XI

UNITĂȚILE ATOMICE DUPĂ HARTREE

Mărimile fizice, în unități obișnuite:	Valoarea lor în unități atomice:
Sarcina $e = 4{,}80.10^{-10}$ unități electrostatice . . .	Sarcina elementară : 1
Masa $m_0 = 9{,}035.10^{-28}$ g	Masa electronului : 1 Masa protonului : 1838
Lungimea $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2} = 0{,}523.10^{-8}$ cm	Raza traiectoriei fundamentale Bohr în atomul de H : 1
Energia $\frac{e^2}{a_0} = \frac{4\pi^2 m_0 e^2}{h^2} = 27{,}082$ eV $= 4{,}306.10^{-11}$ ergi.	Energia de ionizare a atomului de H: $\frac{1}{2}$
Impulsul $\frac{h}{2\pi} = 1{,}042.10^{-27}$ g cm^2.s^{-1}	Impulsul unui electron : 1,2
Forța $\frac{e^2}{a_0^2} = \frac{(2\pi)^4 m_0^2 e^6}{h^4} = 8{,}15.10^{-13}$ dine . . .	Forța dintre nucleu și electron, în starea fundamentală a atomului de H, după Bohr : 1

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Viteza $\frac{2\pi e^2}{h} = \frac{c}{137,3} = 2,183.10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ . . . . . Viteza electronului pe cel mai coborît nivel Bohr din atomul de H : 1. Viteza luminii : 137,3

Timpul $\frac{a_0 h}{2\pi e^2} = \frac{h^3}{8\pi^3 m_0 e^4} = 2,4188.10^{-17} \text{ s}$ . . . . Timpul de parcurs a traiectoriei fundamentale Bohr : 2π

Frecvenţa $\frac{2\pi e^2}{a_0 h} = 4,1342.10^{16} \text{ s}^{-1}$ . . . . . Frecvenţa Rydberg : $\frac{1}{4\pi}$

Cîmpul $\frac{e}{a_0} = 5,13.10^4 \text{ Volt.cm}^{-1}$ . . . . . Cîmpul pe traiectoria fundamentală Bohr din atomul de H : 1

Potenţialul $\frac{e}{a_0} = 27,08 \text{ Volt}$ . . . . . Potenţialul pe traiectoria fundamentală Bohr din atomul H : 1

În sistemul lui Slater se alege a_0 ca unitate de lungime dar ca unitate de energie :

$$R = \frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2}$$

energia Rydberg. Energia de ionizare a hidrogenului ia atunci valoarea 1. Ecuaţia (XVII, 2—19) în unităţi atomice Hartree are forma :

$$H = -\sum_i \frac{1}{2}\Delta_i - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \qquad \text{(XVII, 2—19')}$$

care diferă de cea exprimată în unităţi atomice Slater prin factorul $\frac{1}{2}$ cu care este înmulţită ecuaţia (XVII, 2—19). Să se observe că în sistemul Hartree, laplaceianul Δ_i apare înmulţit cu 1/2 iar în sistemul Slater, energiile $\sum_i \frac{Z_i}{r_i}$ şi $\sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$ apar multiplicate cu 2.

Apendice XII

EFECTUAREA INTEGRALEI $\iint \frac{e^{-\rho_1} e^{-\rho_2}}{\rho_{12}} d\tau_1 d\tau_2$

Pentru a efectua integrala :

$$\iint \frac{e^{-\rho_1} e^{-\rho_2}}{\rho_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \qquad (1)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

expresia de sub semnul sumă poate fi concepută ca energia electrostatică a două sarcini $-\rho_1 d\tau_1$ și $e^{-\rho_2} d\tau_2$, separate prin distanța ρ_{12}. Integrînd mai întîi în raport cu ϑ_1 și φ_1 se obține energia electrostatică a unui sistem care constă dintr-o pătură sferică electrizată de rază ρ_1 și de grosime $d\rho_1$ și din sarcina $e^{-\rho_2} d\tau_2$ concentrată în elementul de volum $d\tau_2$. Aceste date sînt înfățișate în figura XVIII—3. Distanța de la centrul sferei la $d\tau_2$ a fost notată cu ρ. Di-

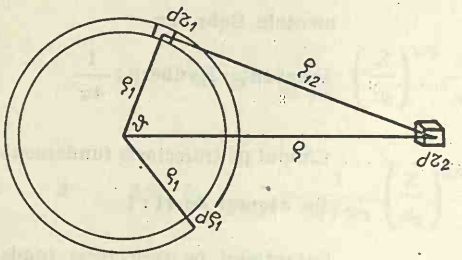


Fig. XVIII — 3. — Pentru efectuarea integralei (XVIII, 2 — 8).

recția distanței ρ este aleasă ca axă polară de la care este contat unghiul ϑ_1 iar în jurul său, unghiul φ_1. Să formăm mai întîi integrala care dă potențialul păturii sferice în interiorul elementului de volum $d\tau_2$:

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_1 \, d\vartheta_1 \, d\varphi_1}{\rho_{12}} . \tag{2}$$

Din figură rezultă:

$$\rho_{12} = \sqrt{\rho^2 + \rho_1^2 - 2\rho\rho_1 \cos\vartheta_1} . \tag{3}$$

Deci:

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_1 \, d\vartheta_1 \, d\varphi_1}{\rho_{12}} = \frac{2\pi \, e^{-\rho_1} \rho_1^2 \, d\rho_1}{\rho\rho_1} [(\rho + \rho_1) \pm (\rho - \rho_1)] . \tag{4}$$

Ultimul termen din paranteză trebuie luat astfel ca să fie totdeauna pozitiv, adică egal cu $\rho - \rho_1$ dacă $\rho > \rho_1$ și egal cu $\rho_1 - \rho$ dacă $\rho < \rho_1$.
Vom putea scrie deci consecutiv:

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_1 \, d\vartheta_1 \, d\varphi_1}{\rho_{12}} = \frac{4\pi \, e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1}{\rho} , \text{ cînd } \rho > \rho_1 , \tag{5}$$

$$e^{-\rho_1} \rho_1^2 \, d\rho_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{\sin \vartheta_1 \, d\vartheta_1 \, d\varphi_1}{\rho_{12}} = \frac{4\pi \, e^{-\rho_1} \rho_1^2 d\rho_1}{\rho_1} , \text{ cînd } \rho < \rho_1 . \tag{6}$$

Prima ecuație este valabilă pentru un punct din afara păturii sferice, iar a doua pe un punct din interiorul acesteia, unde potențialul este constant. La integrarea în raport cu ρ_1, trebuie deosebit între cele două cazuri:

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho_1}}{\rho_{12}} d\tau_1 = 4\pi \int_0^{\rho} \frac{e^{-\rho_1} \rho_1^2}{\rho} d\rho_1 + 4\pi \int_{\rho}^{\infty} e^{-\rho_1} \rho_1 d\rho_1 . \tag{7}$$

După integrarea prin părți se obține:

$$\int_0^{\infty} \frac{e^{-\rho_1}}{\rho_{12}} d\tau_1 = \frac{4\pi}{\rho} [2 - e^{-\rho}(\rho + 2)] . \tag{8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatul reprezintă potenţialul sarcinii $4\pi[2 - e^{-\rho}(\rho + 2)]$ la distanţa ρ. Acesta trebuie acum să fie înmulţit cu $e^{-\rho_2}d\tau_2$ şi integrat rezultatul. Punînd $\rho = \rho_2$ rezultă:

$$4\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{[2 - e^{-\rho_2}(\rho_2 + 2)]}{\rho_2}e^{-\rho_2}\rho_2^2\sin\vartheta_2\,d\rho_2\,d\vartheta_2\,d\varphi_2 =$$

$$=16\pi^2\int_0^{\infty}\frac{[2 - e^{-\rho_2}(\rho_2 + 2)]}{\rho_2}e^{-\rho_2}\rho_2^2 d\rho_2 = 20\pi^2. \tag{9}$$

Cu aceasta, este calculată întreaga integrală.

Apendice XIII

ENERGIA COULOMBIANĂ H_{11} ŞI ENERGIA DE SCHIMB H_{12}

Ţinînd seamă de expresia hamiltonianul atomului izolat H_a, H_b şi de ecuaţiile:

$$H_a\psi_a = E_H\psi_a, \quad H_b\psi_b = E_H\psi_b$$

expresia termenului H_{11} devine:

$$H_{11} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + e^2\iint\frac{1}{r_{12}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2\,d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$- e^2\iint\left(\frac{1}{r_{a_2}} + \frac{1}{r_{b_1}}\right)[\psi_a(1)\psi_b(2)]^2\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

Cei doi electroni fiind echivalenţi:

$$e^2\iint\frac{1}{r_{a_2}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2\,d\tau_1 d\tau_2 = e^2\iint\frac{1}{r_{b_1}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2\,d\tau_1\,d\tau_2$$

şi în consecinţă:

$$H_{11} = 2E_H + \frac{e^2}{R} + e^2\iint\frac{1}{r_{12}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2\,d\tau_1 d\tau_2 -$$

$$- 2e^2\iint\frac{1}{r_{b_1}}[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2\,d\tau_1\,d\tau_2 = 2E_H + \frac{e^2}{R} + J_1 - 2J_2. \tag{1}$$

Termenul $\frac{e^2}{r_{12}}$ din integrala J_1 este valoarea clasică a forţei de repulsie dintre doi electroni pe cînd termenul $[\psi_a(1)\,\psi_b(2)]^2 d\tau_1 d\tau_2$ dă distribuţia electronică din mecanica cuantică. Integrala J_1 apare ca energie de repulsie dintre două distribuţii de sarcini, ultima fiind determinată de funcţiile proprii ale electronilor. Aceeaşi energie se poate obţine înmulţind distribuţia totală de sarcini a electronului 1, asociat nucleului a, cu potenţialul rezultat din distribuţia electronului 2, în jurul nucleului. Valoarea distribuţiei de sarcină a electronului 1 este dată prin integrala din $[\psi_a(1)]^2 d\tau_1$ înmulţită cu sarcina electrică elementară e. Utilizînd expresia funcţiei proprii $\psi_a(1)$ din (XXII, 1—1), distribuţia de sarcină devine:

$$e\int[\psi_a(1)]^2\,d\tau_1 = e\int\left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\frac{r_{a_1}}{a_0}}\right)^2 d\tau_1 = \frac{e}{\pi}\int e^{-2\rho_{a_1}}\,d\tau_1, \tag{2}$$

ρ_{a_1} fiind distanţa r_{a_1} în unităţi atomice iar $d\tau_1$ din ultima integrală fiind exprimată de asemenea în unităţi atomice obţinut divizînd $d\tau_1$ din integrala anterioară prin a_0^3.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizînd o distribuție similară în jurul nucleului b, se demonstrează în teoria electrostatică că funcția potențial este dată de relația:

$$V(\rho_{b_1}) = \frac{e}{a_0 \rho_{b_1}} [1 - e^{-2\rho_{b_1}} (1 + \rho_{b_1})], \tag{3}$$

în care $\rho_{b_1} = \frac{r_{b_1}}{a_0}$. Integrala J_1 poate fi deci scrisă ca produs al ecuațiilor (2) și (3):

$$J_1 = \frac{e^2}{\pi a_0} \int \frac{1}{\rho_{b_1}} e^{-2\rho_{a_1}} [1 - e^{-2\rho_{b_1}} (1 + \rho_{b_1})] d\tau_1. \tag{4}$$

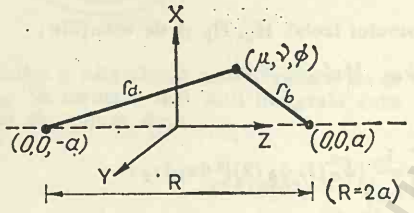


Fig. 1. — Coordonate eliptice.

Pentru evaluarea diferitelor integrale din (4) este avantajoasă introducerea coordonatelor eliptice confocale: fig. 1. Două din acestea, λ și μ sînt date de relațiile:

$$\lambda = \frac{r_{a_1} + r_{b_1}}{R}, \qquad \mu = \frac{r_{a_1} - r_{b_1}}{R},$$

iar după introducerea unităților atomice:

$$\lambda = \frac{\rho_{a_1} + \rho_{b_1}}{D}, \qquad \mu = \frac{\rho_{a_1} - \rho_{b_1}}{D}, \tag{5}$$

unde $D = \frac{R}{a_0}$. Din aceste relații rezultă:

$$\rho_{a_1} = \frac{D(\lambda + \mu)}{2}; \qquad \rho_{b_1} = \frac{D(\lambda - \mu)}{2}; \tag{6}$$

A treia coordonată ϑ este unghiul pe care-l face planul XOZ cu planul care trece prin electroni și nuclee. În noile coordonate elementul de volum este:

$$d\tau_1 = \frac{1}{8} D^3 (\lambda^2 - \mu^2) \, d\lambda \, d\mu \, d\vartheta. \tag{7}$$

Ecuația (4) ia astfel forma:

$$J_1 = \frac{e^2}{\pi a_0} \cdot \frac{D^2}{4} \iiint \frac{e^{-D(\lambda-\mu)}}{\lambda - \mu} \left\{ 1 - e^{-D(\lambda-\mu)} \left[1 + \frac{D}{2} (\lambda - \mu) \right] \right\} (\lambda^2 - \mu^2) \, d\lambda \, d\mu \, d\vartheta. \tag{8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a cuprinde întregul spaţiu configuraţional al electronului 1, integralele trebuie efectuate între următoarele limite:

în raport cu ϑ, de la 0 la 2π

„ „ „ λ, „ 1 „ ∞

„ „ „ μ, „ -1 „ $+1$

Efectuînd integralele după metodele curente se obţine:

$$J_1 = \frac{e^2}{a_0}\left[\frac{1}{D} - e^{-2D}\left(\frac{1}{D} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}D + \frac{1}{6}D^2\right)\right]. \tag{9}$$

Este rezultatul pe care l-am inclus în (XXII, 1—33).

Integrala J_2 poate fi privită, la rîndul său, ca expresie a energiei de atracţie care rezultă din interacţia distribuţiei electronice de sarcină în jurul unuia din nuclee, cu sarcina pozitivă a celuilalt nucleu. Ea este egală cu produsul dintre sarcina nucleară e şi funcţia potenţial datorată sarcinii asociată celuilalt nucleu. Aceasta din urmă este dată de o expresie asemănătoare expresiei (3):

$$V(D) = \frac{e}{a_0 D}\left[1 - e^{-2D}(1 + D)\right]. \tag{10}$$

De aici rezultă:

$$J_2 = e\,V(D) = \frac{e^2}{a_0 D}\left[1 - e^{-2D}(1 + D)\right], \tag{11}$$

expresie redată în (XXII, 1—34). Din (9) şi (11) rezultă expresia:

$$H_{11} = H_{22} = 2E_H + \frac{e^2}{a_0}e^{-D}\left(\frac{1}{D} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4}D - \frac{1}{6}D^2\right), \tag{12}$$

inclusă în ecuaţia (XX, 1—22).

Ţinînd seamă de hamiltonianul fiecăruia dintre atomii a, b, integrala de schimb ia forma:

$$H_{12} = 2E_H S^2 + \frac{e^2}{R}S^2 + K_1 - 2K_2,$$

unde:

$$K_1 = e^2 \iint \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{13}$$

$$K_2 = e^2 \iint \frac{1}{r_{a_1}} \psi_a(1)\,\psi_b(2)\,\psi_a(2)\,\psi_b(1)\,d\tau_1 d\tau_2. \tag{14}$$

Integrala K_1 este foarte greu de calculat. Sugiura [1] a dedus rezultatul:

$$K_1 = \frac{e^2}{5a_0}\left\{e^{-2D}\left(\frac{25}{8} - \frac{23}{4}D - 3D^2 - \frac{1}{3}D^3\right) + \frac{6}{D}\left[S^2(C + \ln D) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + S_1^2\,E_i(-4D) - 2S_1 E_i(-2D)\right]\right\}, \tag{15}$$

[1]) Y. Sugiura, *Z. Physik*, 45, 484 (1927).

în care C este constanta lui Euler:

$$C = \int_0^\infty \left(\frac{1}{1+x^2} - \frac{1}{e^x} \right) \frac{dx}{x} = 0{,}5772; \quad S_1 = e^D \left(1 - D + \frac{1}{3} D^2 \right), \tag{16}$$

$$E_i(-x) = \int_\infty^x \frac{1}{u} e^{-u} du = C + \ln|x| - x + \frac{1}{2}\frac{x^2}{2!} - \frac{1}{3}\frac{x^3}{3!} + \ldots \tag{17}$$

Integrala (14) poate fi desfăcută în două părți:

$$K_2 = e^2 \int \frac{1}{r_{a_1}} \psi_a(1)\psi_b(1)\, d\tau_1 \int \psi_a(2)\, \psi_b(2) d\tau_2 = KS, \tag{18}$$

unde:

$$K = \frac{e^2}{\pi a_0^3} \int \frac{1}{r_{a_1}} e^{-\frac{r_{a_1}+r_{b_1}}{a_0}} d\tau_1 = \frac{e^2}{\pi a_0} \int \frac{1}{\rho_{a_1}} e^{-(\rho_{a_1}+\rho_{b_1})}\, d\tau_1, \tag{19}$$

$d\tau_1$ din ultima integrală fiind egală cu $d\tau_1$ din integrala precedentă divizată prin a_0^3. Utilizînd coordonate eliptice, ecuația (19) devine:

$$K = \frac{e^2}{\pi a_0} \frac{D^2}{4} \iiint e^{-D\lambda} (\lambda - \mu)\, d\lambda\, d\mu\, d\vartheta. \tag{20}$$

Integrînd între limitele stabilite mai sus, rezultă:

$$K = \frac{e^2}{a_0} e^{-D}(1 + D). \tag{21}$$

Tratînd la fel integrala S, rezultă succesiv:

$$S = \int \psi_a(2)\, \psi_b(2)\, d\tau_2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-\frac{r_{a_2}+r_{b_2}}{a_0}} d\tau_2 = \frac{1}{\pi} \int e^{-(\rho_{a_2}+\rho_{b_2})} d\tau_2. \tag{22}$$

Efectuînd integrarea, se obține:

$$S = e^{-D} \left(1 + D + \frac{1}{3} D^2 \right); \tag{23}$$

Se obține astfel următoarea expresie pentru K_2:

$$K_2 = KS = \frac{e^2}{a_0} e^{-2D} \left(1 + 2D + \frac{4}{3} D^2 + \frac{1}{3} D^3 \right). \tag{24}$$

Cu ajutorul integralelor J_1, J_2, K_1, K_2 se poate exprima atît energia coulombiană H_{11} cît și energia de schimb H_{12}.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apendice XIV

METODA CÎMPULUI SELF-CONSISTENT HARTREE-FOCK

În § XXIII, 1 s-a arătat că pentru un sistem cu n electroni funcţia de undă $\varphi(1, 2 \ldots n)$ poate fi reprezentată prin determinantul Slater (XXIII, 1—17), în care $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ sînt spin-orbitale. Pentru o structură cu straturi electronice complete, acestea sînt date de relaţiile:

$$\varphi_i(1) = \psi_i(1)\alpha, \quad \varphi_i(2) = \psi_i(2)\beta, \tag{1}$$

α şi β fiind funcţii de spin iar ψ_i, orbitale moleculare.

Hamiltonianul sistemului, H, este definit prin ecuaţia:

$$\mathrm{H} = \sum \mathrm{H}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \tag{2}$$

în care $\mathrm{H}(i)$ este dat de expresia:

$$\mathrm{H}(i) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_0} \Delta_i - \frac{Z_k e^2}{r_{ki}}, \tag{3}$$

Z_k fiind sarcina nucleului k iar r_{ki} distanţa de la acest nucleu la electronul i. Termenul al doilea din (2) se referă la interacţiile dintre electroni; r_{ij} reprezintă distanţa dintre electronii i, j.

Funcţiile $\varphi(1, 2 \ldots n)$ fiind normalizate, energia sistemului, E, devine:

$$E = \int \overset{*}{\varphi}\, \mathrm{H}\, \varphi \, \mathrm{d}\tau. \tag{4}$$

Substituind funcţia de undă $\varphi(1, 2 \ldots)$ în această expresie, rezultă pentru sistemul cu straturi complete, formate din $2n$ electroni [1]:

$$E = 2 \sum_i H_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}), \tag{5}$$

în care H_i, J_{ij} şi K_{ij} au următoarele semnificări:

$$H_i = \int \psi_i(1)\, \mathrm{H}(i)\, \psi_i(1)\, \mathrm{d}\tau_1, \tag{6}$$

$$J_{ij} = \int \psi_i^2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^2(2)\, \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2; \quad K_{ij} = \int \psi_i(1)\, \psi_j(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2)\, \psi_j(1)\, \mathrm{d}\tau_1\, \mathrm{d}\tau_2. \tag{7}$$

Primul termen din (5) reprezintă energia electronilor în cîmpul nucleelor; J_{ij} este o integrală coulombiană iar K_{ij}, integrală de schimb. Introducînd operatorii:

$$\mathrm{J}_i = e^2 \int \frac{\psi_i^2(1)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1, \quad \mathrm{J}_j = e^2 \int \frac{\psi_j^2(2)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_2;$$

$$\mathrm{K}_i = e^2 \int \frac{\psi_i(1)\, \psi_j(1)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_1, \quad \mathrm{K}_j = e^2 \int \frac{\psi_i(2)\, \psi_j(2)}{r_{12}} \mathrm{d}\tau_2 \tag{8}$$

---

[1] C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 23, 69 (1951).
J. Ladik, „Quantumchemie", Stuttgart, 1974, p. 93.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultă :

$$J_{ij} = \int \psi_j(2)\, \mathrm{J}_i\, \psi_j(2)\, \mathrm{d}\tau_2 = \int \psi_i(1)\, \mathrm{J}_j\, \psi_i(1)\, \mathrm{d}\tau_1 ;$$

$$K_{ij} = \int \psi_i(2)\, \mathrm{K}_i \psi_j(2)\, \mathrm{d}\tau_2 = \int \psi_i(1)\, \mathrm{K}_j\, \psi_j(1)\, \mathrm{d}\tau_1. \tag{9}$$

Pentru a determina funcţiile ψ_i să aplicăm metoda variaţională, anulînd variaţia elementară a energiei. Se obţine condiţia fundamentală :

$$\delta E = 0. \tag{10}$$

La aceasta se adaugă condiţia auxiliară :

$$\delta S_{ij} = 0, \tag{11}$$

unde :

$$S_{ij} = \int \psi_i \psi_j\, \mathrm{d}\tau = \delta_{ij}. \tag{12}$$

Aplicînd metoda multiplicatorilor lui Lagrange, vom înmulţi ecuaţia (11) cu $-2\,\varepsilon_{ij}$ şi vom aduna rezultatul cu (10). Ţinînd seamă de relaţiile (5)—(9), se obţine expresia :

$$2 \sum \delta H_i + \sum_{ij} (2\, \delta J_{ij} - \delta K_{ij} - 2\, \varepsilon_{ij}\, \delta S_{ij}) = 0, \tag{13}$$

în care :

$$\delta H_i = \int \delta\psi_i\, \mathrm{H}(i)\, \psi_i\, \mathrm{d}\tau + \int \psi_i\, \mathrm{H}(i)\, \delta\psi_i\, \mathrm{d}\tau = 2 \int \delta\psi_i\, \mathrm{H}(i)\, \psi_i\, \mathrm{d}\tau, \tag{14}$$

$$\delta J_{ij} = 2 \int \delta\psi_i\, \mathrm{J}_j\, \psi_i\, \mathrm{d}\tau + 2 \int \delta\psi_j\, \mathrm{J}_i\, \psi_j\, \mathrm{d}\tau, \tag{15}$$

$$\delta K_{ij} = 2 \int \delta\psi_i\, \mathrm{K}_j\, \psi_i\, \mathrm{d}\tau + 2 \int \delta\psi_j\, \mathrm{K}_i\, \psi_j\, \mathrm{d}\tau, \tag{16}$$

$$\delta S_{ij} = \int \delta\psi_i\, \psi_j\, \mathrm{d}\tau + \int \psi_i\, \delta\psi_j\, \mathrm{d}\tau. \tag{17}$$

Atunci, rezultă din (13) :

$$\sum_i \int \delta\psi_i [4\, \mathrm{H}(i)\, \psi_i + \sum_j (8\mathrm{J}_i\, \psi_i - 4\mathrm{K}_j\, \psi_i - 4\varepsilon_{ij}\psi_j]\, \mathrm{d}\tau = 0 \tag{18}$$

Deoarece atît i cît şi j variază pînă la aceeaşi limită (n), ei se pot interschimba ($i \leftrightarrow j$) în relaţiile (10), (16) şi (17). Această particularitate a fost utilizată în deducerea expresiei (20).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum $\delta\psi_i$ este o cantitate arbitrară, diferită de zero, relaţia (18) poate fi numai atunci valabilă cînd paranteza este egală cu zero. După simplificare şi ordonare se obţine:

$$[H(i)(1)+\sum_j (2J_j(1)-K_j(1)]\,\psi_i(1)=\sum_j \varepsilon_{ij}\,\psi_j(1) \qquad (i=1,2,\ldots n). \tag{19}$$

Acestea sînt ecuaţiile integrodiferenţiale ale lui Hartree-Fock.

Expresia conţinută în paranteza din stînga egalităţii este un nou operator, pe care-l vom însemna cu F: operatorul lui Hartree-Fock. În urma introducerii acestui simbol, ecuaţia (19) poate fi scrisă sub forma:

$$F(1)\,\psi_i(1)=\sum_j \varepsilon_{ij}\,\psi_j(1). \tag{20}$$

Punînd:

$$G=\sum_j (2J_j-K_j) \tag{21}$$

se defineşte operatorul G al interacţiei totale a electronilor. Operatorului F îi revine finalmente expresia generală:

$$F=H+G. \tag{22}$$

Se poate arăta [1]) că fără a pierde din generalitate, cele mai bune orbitale moleculare satisfac ecuaţiile mai simple:

$$F\psi_i=\varepsilon_i\psi_i. \tag{23}$$

Setul de ecuaţii (23) este forma cea mai curentă a ecuaţiilor lui Fock.

Procedeul general de rezolvare a ecuaţiilor Fock constă în a alege un set de funcţii ψ_i, a calcula operatorul G şi deci operatorul F, a rezolva ecuaţia (23) pentru cele mai mici valori proprii şi a compara funcţiile ψ_i rezultate cu cele iniţiale. În urma acestei comparaţii, se alege un nou set de funcţii ψ_i şi procedeul este repetat, pînă cînd funcţiile ψ_i rezultate concordă cu cele introduse în calcul. Procedeul reprezintă metoda cîmpului self-consistent a lui Hartree-Fock (S C F).

Apendice XV

SEPARAREA VARIABILELOR DIN ECUAŢIA (XXIII, 2—1)

În coordonate eliptice, operatorul lui Laplace, fiind dat de expresia:

$$\Delta=\frac{4}{R^2(\mu^2-\nu^2)}\left\{\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{\partial}{\partial\mu}\right]+\frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial}{\partial\nu}\right]+\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}, \tag{1}$$

[1]) C.C.J. Roothaan, op. cit., p. 74.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ecuația (XXIII, 2–1) ia forma :

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\left[(\mu^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\mu}\right]+\frac{\partial}{\partial\nu}\left[(1-\nu^2)\frac{\partial\psi}{\partial\nu}\right]+\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+$$

$$+[-(\mu^2-\nu^2)\varepsilon+2\mu R]\psi=0, \tag{2}$$

unde :

$$\varepsilon=-\frac{2\pi^2 r_{ab}^2}{h^2}\left(E-\frac{e^2}{r_{ab}}\right), \qquad R=\frac{4\pi^2 m_0 e^2}{h^2}=\frac{r_{ab}}{a_0}. \tag{3}$$

Pentru aplicarea metodei separării variabilelor, vom scrie :

$$\psi=M(\mu)N(\nu)\Phi(\varphi). \tag{4}$$

Din examinarea ecuației (2) rezultă că (4) poate fi imediat separată într-o expresie dependentă numai de φ și o alta dependentă de μ și ν. Într-adevăr, din (4) se obține succesiv :

$$\frac{\partial\psi}{\partial\mu}=N\Phi\frac{dM}{d\mu}, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial\nu}=M\Phi\frac{dN}{d\nu}, \qquad \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}=MN\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}. \tag{5}$$

Introducînd aceste rezultate în (2), ținînd seama de (4) și divizînd apoi cu produsul $MN\Phi$, rezultă :

$$\frac{1}{M}\frac{d}{d\mu}(\mu^2-1)\frac{dM}{d\mu}+\frac{1}{N}\frac{d}{d\nu}(1-\nu^2)\frac{dN}{d\nu}+$$

$$+\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}\cdot\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}+[-(\mu^2-\nu^2)\varepsilon+2\mu R]=0. \tag{6}$$

Punînd :

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}=-\lambda^2\Phi, \tag{7}$$

λ fiind un parametru de separare și observînd că :

$$\frac{\mu^2-\nu^2}{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}=\frac{1}{\mu^2-1}+\frac{1}{1-\nu^2},$$

ecuația (6) ia forma :

$$\frac{1}{M}\frac{d}{d\mu}(\mu^2-1)\frac{dM}{d\mu}-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1}-\mu^2\varepsilon+2R\mu+$$

$$+\frac{1}{N}\frac{d}{d\nu}(1-\nu^2)\frac{dN}{d\nu}-\frac{\lambda^2}{1-\nu^2}+\nu^2\varepsilon=0. \tag{8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ea poate fi imediat separată:

$$\frac{1}{M}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu}(\mu^2-1)\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\mu}-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1}-\mu^2\varepsilon+2R\mu=$$

$$=-\frac{1}{N}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}(1-\nu^2)\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\nu}+\frac{\lambda^2}{1-\nu^2}-\varepsilon\nu^2. \tag{9}$$

Pentru ca această egalitate să subsiste pentru orice valori μ, ν trebuie ca expresiile din ambele părți ale egalității să fie egale cu o constantă, $-\tau$. Rezultă astfel ecuațiile:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mu}(\mu^2-1)\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}\mu}+\left(-\frac{\lambda^2}{\mu^2-1}-\varepsilon\mu^2+2R\mu+\tau\right)M=0, \tag{10}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}(1-\nu^2)\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\nu}+\left(-\frac{\lambda^2}{1-\nu^2}+\varepsilon\nu^2-\tau\right)N=0. \tag{11}$$

Cele 3 ecuații din (7), (10) și (11) posedă soluții adecvate pentru valori determinate ale parametrilor ε, λ, τ. Integrarea ecuației (7) duce la cunoscutul rezultat:

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\lambda\varphi}, \tag{12}$$

în care λ poate lua valori întregi, pozitive sau negative. Pentru $r_{ab}=0$, rezultă atomul unitar iar λ devine egal cu numărul cuantic atomic m. Pentru caracterizarea orbitalelor moleculare se dă simbolul de stare al atomului, urmat de simbolul σ, π, δ ... (după cum $\lambda=0,\ 1,\ 2\ldots$) care caracterizează starea moleculei. Spre exemplu: $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$, ... (A se vedea § XXIII—2 unde este dată și semnificarea concretă a parametrului λ). De menționat că $1\,s\sigma$ corespunde stării $\psi_a(1s)+\psi_b(1s)$ din § XXIII, 2 iar $2\,s\sigma$, la starea $\psi_a(1s)-\psi_b(1s)$.

Apendice XVI

EFECTUAREA INTEGRALELOR ε_{aa}, ε_{ab} ȘI S DIN (XXIII, 2 — 14)

Introducînd coordonate eliptice și ținînd seama de (XXIII, 2—3) integrala ε_{aa} (în unități atomice) ia forma:

$$\varepsilon_{aa}=\frac{1}{\pi}\int\frac{\mathrm{e}^{-2R_a}}{R_b}\,\mathrm{d}\tau=\frac{1}{\pi}\cdot\frac{2}{R}\int\frac{\mathrm{e}^{-R(\mu+\nu)}}{\mu-\nu}\,\mathrm{d}\tau, \tag{1}$$

unde R_a, R_b, R reprezintă, în unități atomice, distanțele r_a, r_b, r_{ab}. Cum elementul de volum, în coordonate eliptice, este dat de expresia:

$$\mathrm{d}\tau=\frac{R^3}{8}(\mu^2-\nu^2)\,\mathrm{d}\mu\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\varphi, \tag{2}$$

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

cu următoarele limite de variație:

$$1 \leqslant \mu \leqslant \infty, \; -1 \leqslant \nu \leqslant 1, \; 0 \leqslant \varphi \leqslant 2\pi, \tag{3}$$

integrala ε_{aa} devine:

$$\varepsilon_{aa} = \frac{R^2}{2}\left[\int_1^\infty \mu\, e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} e^{-R\nu}\, d\nu + \int_1^\infty e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} \nu\, e^{-R\nu}\, d\nu\right]. \tag{4}$$

Integralele din paranteză pot fi ușor efectuate. Se obține succesiv:

$$I_1 = \int_1^\infty \mu\, e^{-R\mu}\, d\mu = \frac{e^{-R}}{R^2}(R+1); \quad I_2 = \int_{-1}^{+1} e^{-R\nu}\, d\nu = \frac{e^R}{R}(1 - e^{-2R}),$$

$$I_3 = \int_1^\infty e^{-R\mu}\, d\mu = \frac{e^{-R}}{R}; \quad I_4 = \int_{-1}^{+1} \nu\, e^{-R\nu}\, d\nu = \frac{e^R}{R^2}(1 - e^{-2R})(R+1).$$

Formînd produsele $I_1 I_2$ și $I_3 I_4$, rezultă:

$$I_1 I_2 = I_3 I_4 = \frac{1}{R^3}(1 - e^{-2R})(R+1). \tag{5}$$

Se obține astfel:

$$\varepsilon_{aa} = \frac{R^2}{2}(I_1 I_2 + I_3 I_4) = \frac{R^2}{2} \cdot \frac{2}{R^3}(1 - e^{-2R})(R+1),$$

$$\varepsilon_{aa} = \frac{1}{R}(1 - e^{-2R})(R+1). \tag{6}$$

În același fel se obține ε_{ab}:

$$\varepsilon_{ab} = \frac{1}{\pi}\int \frac{e^{-(R_a+R_b)}}{R_a}\, d\tau = \frac{1}{\pi}\frac{2}{R}\int \frac{e^{-R\mu}}{\mu+\nu}\, d\tau = \frac{R^2}{2}\int e^{-R\mu}(\mu - \nu)\, d\mu\, d\nu =$$

$$= \frac{R^2}{2}\int_1^\infty \mu\, e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu - \int_1^\infty e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} \nu\, d\nu = \frac{R^2}{2} \cdot \frac{2}{R^2} e^{-R}(R+1),$$

$$\varepsilon_{ab} = e^{-R}(R+1). \tag{7}$$

Pentru ultima integrală, S, se poate scrie succesiv:

$$S = \int \psi_a\, \psi_b\, d\tau = \frac{1}{\pi}\int e^{-(R_a+R_b)}\, d\tau = \frac{R^3}{4}\int (\mu^2 - \nu^2)\, e^{-R\mu}\, d\mu\, d\nu =$$

$$= \frac{R^3}{4}\left[\int_1^\infty \mu^2\, e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu - \int_1^\infty e^{-R\mu}\, d\mu \int_{-1}^{+1} \nu^2\, d\nu\right]. \tag{8}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Repetînd integrarea prin părţi, obţinem:

$$\int_1^\infty \mu^2 \, e^{-R\mu} \, d\mu = \frac{e^{-R}}{R} + \frac{2e^{-R}}{R^3}(R+1) = \frac{e^{-R}}{R} + \frac{2e^{-R}}{R^2} + \frac{2e^{-R}}{R^3}.$$

Cum:

$$\int_1^\infty e^{-R\mu} \, d\mu = \frac{e^{-R}}{R}, \quad \int_{-1}^{+1} \nu^2 \, d\nu = \frac{2}{3},$$

rezultă pentru integrala S:

$$S = \frac{R^3}{4}\left[\frac{4\,e^{-R}}{3R} + \frac{4\,e^{-R}}{R^2} + \frac{4\,e^{-R}}{R^3}\right] = \frac{R^3}{4} \cdot \frac{4}{R^3} e^{-R}\left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right),$$

$$S = e^{-R}\left(\frac{R^2}{3} + R + 1\right). \tag{9}$$

Integralele ε_{aa}, ε_{ab} şi S sînt discutate în § XXIII—2.

Apendice XVII

ELEMENTE DIN TEORIA GRUPURILOR [1]

Un grup este un set de cantităţi (elemente) legate între ele prin anumite operaţii (reguli). Grupurile pot fi finite sau infinite după cum conţin un număr limitat sau nelimitat de elemente. Exemple: Întregii pozitivi, negativi şi zero formează un grup infinit. Următoarele numere 1, —1, 0, i, —i formează un grup finit.

Operaţia prin care sînt legate între ele elementele din grup se numeşte *multiplicare* sau *combinare*. Ea poate fi o operaţie aritmetică sau algebrică, de simetrie etc.

Pentru ca o colecţie de elemente să constituie un grup, ea trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

1. — Produsul*) a două elemente oarecare din grup şi pătratul fiecărui element trebuie să fie un element din grup. Este uşor de verificat că primul exemplu de sus îndeplineşte această condiţie atît pentru adunare cît şi pentru înmulţire; al doilea grup, numai pentru înmulţire. Dacă A, B sînt două elemente din grup, vom reprezenta multiplicarea lor scriind AB sau BA. Multiplicarea nu este în general comutativă şi $AB \neq BA$. Grupurile în care multiplicarea este comutativă se numesc *grupuri abeliene*. Primul exemplu de sus este un grup abelian.

2. — Un element din grup E, numit *element identitate*, este comutabil cu oricare altul şi îl lasă neschimbat. Simbolic este definit prin relaţiile:

$$EX = XE = X$$

---

[1]) B.N. Figgis, „Introduction to Ligand Field", New York, London, Sydney, 1966, p. 107—144. F. A. Cotton „Chemical Application of Group Theory", New York, London, Sydney, Toronto, 1971, p. 4—61.

*) În sensul de combinare.

BCU IAŞI BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ LIBRARY

3. — Multiplicarea este asociativă:

$$A(BC) = (AB)\,C.$$

Proprietatea este valabilă pentru orice număr de elemente:

$$(AB)\,(CD)\,(FG) = A(BC)\,(DE)\,(FG)\,H = (AB)\,C\,(DE)\,(FG)\,H$$

4. — Fiecare element are un *element reciproc*, care de asemenea aparține grupului. Elementul R este reciprocul elementului S dacă $RS = SR = E$, unde E este identitatea — care își este sieși reciprocă.

TEOREMĂ: *Elementul reciproc a două sau mai multe elemente este egal cu produsul elementelor reciproce, în ordine inversă:*

$$(ABC \ldots XY)^{-1} = Y^{-1} X^{-1} \ldots C^{-1} B^{-1} A^{-1}.$$

Să demonstrăm teorema numai pentru un produs ternar. Fie A, B, C elementele grupului iar D produsul:

$$A\,B\,C = D.$$

Multiplicînd la dreapta, în fiecare membru al ecuației cu $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$, se obține succesiv:

$$ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$ABEB^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

$$\vdots$$

$$E \qquad = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

Deoarece $DC^{-1}B^{-1}A^{-1} = E$, trebuie ca $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ să fie reciprocul lui D și cum $D = ABC$ rezultă:

$$D^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1},$$

ceea ce demonstrează teorema.

TABELELE DE MULTIPLICARE

O tablă de multiplicare constă din h rînduri și h coloane. Fiecare coloană este notată printr-un element din grup și la fel fiecare rînd. Multiplicarea nefiind comutativă trebuie aleasă o ordine a multiplicării. Vom alege arbitrar ordinea: element din coloană × element din rînd. Cunoscînd toate produsele posibile, grupul este complet determinat.

TEOREMA REARANJĂRII: *Fiecare rînd și fiecare coloană din tabla de multiplicare înscrie fiecare din elementele grupului o dată și numai o dată. Urmează că două șiruri sau două coloane nu pot fi identice între ele. Fiecare șir și fiecare coloană constituie o listă de rearanjare a elementelor din grup.*

Mai întîi să considerăm cîteva cazuri concrete, începînd cu grupul de ordinul 1. Acesta conține numai elementul identitate. Există numai un grup posibil de ordinul 2. Îi revine următoarea tablă de multiplicare, pe care o vom nota cu G_2:

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

BCU "EMIL RACOVIȚĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Pentru un grup de ordinul 3, tabla parțială de multiplicare va fi:

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

Există numai o cale pentru completarea tablei: Din cele două posibilități $AA = B$ sau $AA = E$, dacă $AA = E$, atunci $BB = E$ și tabla se amplifică pentru a da:

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

Pentru completarea tablei ar trebui să acceptăm $BA = A$ pentru a completa ultima coloană și $AB = A$, pentru a completa ultimul rînd, ceea ce duce la repetarea elementului A în coloana a doua și în rîndul al doilea. Alternativa $AA = B$ duce la tabla cerută:

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

GRUPURI CICLICE

Un *grup ciclic* de ordinul h este definit cînd este definit un element X și puterile sale pînă la $X^h = E$. Grupul G_3 de mai înainte este un asemenea grup în care avem: A, $A^2 = B$, $A^3 = E$.

Grupurile ciclice sînt abeliene, adică toate multiplicările sînt comutative: $X^n X^m = X^m X^n$, pentru oricare m și n.

Să cercetăm în continuare, cîte grupuri de ordinul 4 există și să dresăm tablele lor de multiplicare. Există evident un grup ciclic pentru care să utilizăm relațiile:

$$X = A,\ X^2 = B,\ X^3 = C,\ X^4 = E.$$

Tabla sa de multiplicare este:

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În grupul $G_4^{(1)}$ numai elementul B este propriul său invers. Să presupunem acum că două elemente sînt propriile lor inverse. În acest caz și C este propriul său invers pentru că altfel în tabla de multiplicare cele 4 identități E n-ar cădea în rînduri și coloane diferite.

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B		E	
C	C			E

Este ușor de văzut că nu există decît modul următor pentru completarea tablei:

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

Există astfel două grupuri de ordinul patru $G_4^{(1)}$ și G_4^2 care sînt definite prin tabelele lor de multiplicare.

Să dăm și tabla de multiplicare pentru un grup de ordinul 6:

G_6^1	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

de care ne vom servi ulterior.

Grupul $G_6^{(1)}$ se vede a fi format din mai multe grupuri mai mici: un grup de ordinul 1, reprezentat prin identitatea E, mai multe grupuri de ordinul 2, ca EA, EB, EC și un grup de ordinul 3, ca $E\,D\,F$. Acesta este un grup ciclic în care $D^2 = F$, $D^3 = DF = FD = E$. Grupurile mici care se găsesc într-un grup mai mare se numesc *subgrupuri*. Acestea nu mai conțin alte subgrupuri în afară de identitatea E.

Teoremă: *Ordinul unui subgrup g dintr-un grup de ordinul h trebuie să fie un divizor al ordinului h, adică* $\frac{h}{g} = k$, *unde k este un număr întreg. În grupul $G_6^{(1)}$, existînd subgrupurile de ordinul 1, 2, 3, 6, raportul* $\frac{h}{g}$ *ia valorile 6, 3, 2, 1, care sînt numere întregi.*

Pentru a demonstra teorema să presupunem că o colecție de g elemente $A_1, A_2, \ldots A_g$ formează un subgrup. Să considerăm acum un alt element B din grup care nu este membru al subgrupului și să formăm produsele $BA_1, BA_2, \ldots BA_g$. Nici unul din aceste produse nu poate aparține subgrupului. Dacă:

$$BA_2 = A_4,$$

BCU IAȘI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

atunci, considerînd elementul reciproc al lui A_2, spre exemplu A_5 şi multiplicînd la dreapta egalitatea precedentă, se obţine succesiv:

$$B A_2 A_5 = A_4 A_5, \quad B E = A_4 A_5, \quad B = A_4 A_5.$$

Deoarece $A_4 A_5$ nu poate fi membru subgrupului, el poate fi numai din subgrupul A_i. De aici urmează că dacă produsele $B A_i$ se află în grup, pe lîngă elementele A_i, grupul are cel puţin $2g$ membri şi raportul $\frac{h}{g} \geqslant 2$. Dacă $h > 2g$, atunci se alege un alt element C din grup care nu aparţine nici lui A_i nici lui $B A_i$ şi se înmulţesc elementele din A_i cu C, obţinîndu-se încă g elemente, membre ale aceluiaşi grup dar care nu sînt membrii colecţiilor A_i, $B A_i$. Acum h este egal cel puţin cu $3g$ şi raportul $\frac{h}{g} \geqslant 3$. Se repetă operaţia pînă se găseşte un număr k pentru care $h = kg$, k fiind un întreg. Atunci $\frac{h}{g} = k$, potrivit teoremei enunţate.

Dacă A şi X sînt două elemente dintr-un grup, atunci $X^{-1}AX$ va fi egal cu un element din grup, să zicem cu B. Putem scrie:

$$B = X^{-1}AX.$$

Exprimăm această relaţie spunînd că B este *transformata de similitudine* a lui A prin X sau că A şi B sînt *elemente conjugate*. Menţionăm cîteva proprietăţi mai importante ale elementelor conjugate:

1. — Orice element este conjugat cu sine însuşi. Aceasta înseamnă că dîndu-se un element A, se poate găsi cel puţin un element X astfel ca:

$$A = X^{-1}A X.$$

Multiplicînd la stînga cu A^{-1} rezultă:

$$A^{-1}A = E = A^{-1}X^{-1}AX = (XA)^{-1}(AX),$$

care este valabilă numai dacă A şi X sînt comutabile. Astfel, elementul X poate fi E sau orice element comutabil cu A.

2. — Dacă A este conjugat cu B, atunci B este conjugat cu A. Aceasta înseamnă că dacă:

$$A = X^{-1}B X,$$

atunci trebuie să existe un element Y în grup astfel ca:

$$B = Y^{-1}A Y.$$

Într-adevăr, efectuînd multiplicări potrivite, rezultă:

$$XAX^{-1} = XX^{-1}BXX^{-1} = B.$$

Dacă $Y = X^{-1}$ şi de asemenea $Y^{-1} = X$, obţinem

$$B = Y^{-1}A Y.$$

Ceea ce este posibil deoarece un element X trebuie să aibă un invers cum ar fi Y.

3. — De asemenea, se poate uşor demonstra că dacă A este conjugată cu B şi C, atunci B şi C sînt conjugate între ele.

Un set complet de elemente conjugate unul cu altul constituie *o clasă* a grupului. Pentru a determina clasa dintr-un grup se poate începe cu un element şi se calculează toate transformatele, utilizînd toate elementele din grup, apoi se ia un al doilea element care nu s-a găsit a fi conjugat cu primul şi i se determină toate transformatele şi tot aşa pînă cînd toate elementele din grup au fost aşezate într-o clasă sau alta.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să aplicăm procedeul la grupul $G_6^{(1)}$, utilizînd tabla de multiplicare. Să începem cu E.

$$E^{-1}\,E\,E = E\,E\,E = E$$

$$A^{-1}E\,A = A^{-1}\,A\,E = E$$

$$B^{-1}E\,B = B^{-1}\,B\,E = E$$

.....

Deci identitatea E constituie o clasă de ordinul 1, deoarece nu este conjugată cu nici un element. Această regulă este valabilă pentru orice grup. Continuînd:

$$E^{-1}AE = A, \quad A^{-1}AA = A, \quad B^{-1}AB = C, \quad C^{-1}AC = B, \quad D^{-1}AD = B, \quad F^{-1}AF = C.$$

Elementele A, B, C sînt toate conjugate şi sînt deci membrii aceleiaşi clase. Formînd transformatele elementelor B şi C regăsim de asemenea A, B, C. Aceste elemente sînt astfel singurii membri ai clasei. Continuînd, obţinem:

$$E^{-1}DE = D, \quad A^{-1}DA = F, \quad B^{-1}DB = F, \quad C^{-1}DC = F, \quad D^{-1}DD = D, \quad F^{-1}DF = D.$$

În acelaşi fel se găseşte că orice transformată a elementului F este fie D, fie F. Deci D şi F constituie o clasă de ordinul 2.

Clasele determinate mai înainte au ordinele 1, 2, 3 care sînt factori ai ordinului grupului.

TEOREMĂ: *Ordinele tuturor claselor dintr-un grup trebuie să fie factori întregi ai ordinului grupului.* Rezultatul obţinut mai înainte verifică teorema.

SIMETRIE MOLECULARĂ. ELEMENTE ŞI OPERAŢII DE SIMETRIE

Simetria moleculară este caracterizată prin elementele de simetrie ale moleculei. Acestea, la rîndul lor, sînt definite prin operaţiile de simetrie care pot fi efectuate în raport cu ele. Între elementele şi operaţiile de simetrie există deci o strînsă interdependenţă.

Prin *operaţie de simetrie* se înţelege mişcarea unui corp, în urma căreia fiecare punct din corp coincide cu un *punct echivalent* (sau cu acelaşi punct) al corpului, în orientarea sa iniţială. Se mai poate spune că printr-o operaţie de simetrie un corp ajunge într-o *configuraţie echivalentă*, indiscernabilă de configuraţia iniţială, fără a fi în mod necesar identică cu aceasta din urmă.

Elementul de simetrie este o entitate geometrică — plan, linie, punct — în raport cu care se poate efectua una sau mai multe operaţii de simetrie. Pentru tratarea simetriei moleculare vor fi considerate numai patru feluri de elemente şi operaţii de simetrie, enumerate în tabloul I. Le vom considera în ordinea indicată în tablou.

TABLOUL I

Elemente de simetrie	*Operaţii de simetrie*
1. Planul de simetrie.	Reflexia în raport cu planul.
2. Centru de simetrie sau de inversiune.	Inversiunea tuturor atomilor prin centru.
3. Axe proprii de simetrie.	Una sau mai multe rotaţii în jurul axei.
4. Axe improprii de simetrie.	Secvenţele: rotaţie urmată de reflexie la un plan perpendicular pe axa de rotaţie.

Pentru ca un plan să fie *plan de simetrie*, el trebuie să îndeplinească unele condiţii. Mai întîi, planul de simetrie trebuie să treacă prin corp, prin moleculă, adică el nu poate fi complet în afara corpului. În al doilea rînd, să coborîm de la fiecare atom o perpendiculară pe plan, să o prelungim la egală distanţă de partea opusă a planului şi să deplasăm atomul

la extremitatea prelungirii: dacă în urma efectuării acestei operații asupra fiecărui atom din moleculă, rezultă o configurație echivalentă planul considerat este un plan de simetrie. Operația astfel concepută este *operație de reflectare*.

Atomii care se află în planul de simetrie nu se deplasează prin reflexie și orice moleculă plană are cel puțin un plan de simetrie: este planul molecular. Atomii dintr-o moleculă care nu se află în planul său de simetrie trebuie să fie în număr par deoarece fiecare trebuie să aibă simetricul său în raport cu planul.

Simbolul curent al planului de simetrie este σ. Același simbol se întrebuințează și pentru operația de reflectare prin plan.

De menționat că aplicînd de două ori operația de reflexie atomii sînt readuși în pozițiile lor inițiale. Pe cînd o operație dă naștere la o configurație echivalentă, aplicînd operația σ de două ori, ia naștere o *configurație identică*. Aplicarea succesivă de n ori a operației σ se notează curent prin σ^n. Scriind $\sigma^2 = E$, simbolul E reprezintă orice combinare de operații care aduce molecule într-o configurație identică cu cea inițială. E sau orice combinare de operații egală cu E se numește *operație de identitate*. Este evident că $\sigma^n = E$ cînd n este par și $\sigma^n = \sigma$ cînd este impar.

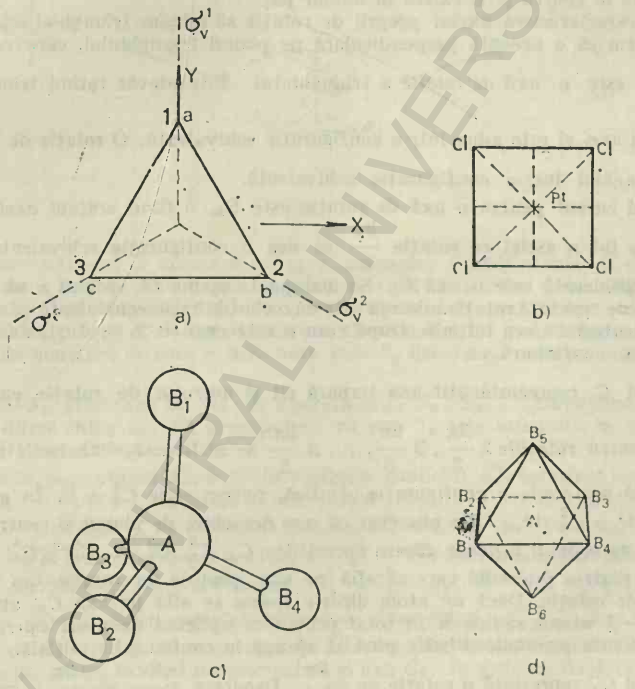


Fig. 1

În figura 1 sînt ilustrate planele de simetrie moleculară prin cîteva exemple. Moleculele și ionii de forma AB_3 cum sînt halogenurile de bor, SO_3, CO_3^{--}, NO_3^- au simetria unui triunghi echilateral în ale cărui vîrfuri se află atomii B_3 și al cărui centru este ocupat de atomul A: fig. 1, *a*. Sistemul are 4 plane de simetrie dintre care trei sînt perpendiculare pe planul moleculei, fiecare conținînd din triunghi cîte un vîrf și centroidul figurii. Al patrulea plan de simetrie este chiar planul molecular. Compușii coordinativi plani ca $[Pt\,Cl_4]^{--}$, $[Au\,Cl_4]^-$ posedă 5 plane de simetrie: fig. 1*b*. Unul este planul molecular iar celelalte patru sînt perpendiculare pe acesta. Dintre acestea, două sînt perpendiculare între ele și trec prin trei atomi Cl Pt Cl; celelalte două sînt de asemenea perpendiculare între ele și înjumătățesc distanțele Cl—Cl.

Moleculele tetraedrice CH_4, CCl_4, ... posedă 6 plane de simetrie: fig. 1, *c*. Ele conțin atomii: AB_1B_2, AB_1B_3, AB_1B_4, AB_2B_3, AB_2B_4, AB_3B_4. Ionii complecși hexacoordinați

$[Co(NH_3)_6]^{+++}$, $[Fe(CN)_6]^{----}$ ..., sînt reprezentaţi prin octaedri regulaţi. Un octaedru regulat posedă nouă plane de simetrie. Trei dintre ele sînt de acelaşi fel şi conţin următoarele grupe de atomi: $AB_1B_2B_3B_4$, $AB_2B_4B_5B_6$ şi $AB_1B_3B_5B_6$. Celelalte 6 sînt de alt tip dintre care unul include atomii AB_5B_6 şi înjumătăţeşte distanţele B_1-B_2 şi B_3-B_4, un al doilea include atomii AB_1B_3 şi înjumătăţeşte distanţele B_2-B_5 şi B_4-B_6 etc...: Fig. 1 *d*.

Să presupunem că un sistem de axe trirectangulare îşi are originea în interiorul unei molecule. Dacă molecula poate fi adusă într-o configuraţie echivalentă schimbînd coordonatele (x, y, z) ale fiecărui atom în $(-x, -y, -z)$ atunci punctul în care se află originea axelor este un *centru de simetrie* sau *centru de inversiune*. Simbolul pentru centrul şi operaţia de inversiune este un „i" cursiv. Ca şi planul, centrul generează o singură operaţie.

Deoarece centrul este un punct, numai un atom poate să se afle în centrul de simetrie; el nu se deplasează prin operaţia de inversiune. Toţi ceilalţi atomi din moleculă trebuie să formeze perechi între care să poată avea loc permutarea prin inversiune.

Efectuarea de n ori a operaţiei de inversiune se notează prin i^n. Se poate vedea uşor că $i^n = E$ pentru n par şi $i^n = i$ pentru n impar.

Ca exemple de molecule cu centre de inversiune menţionăm: moleculele octaedrice, plane AB_4, plane *trans* AB_2C_2, liniare ABA, etilena, benzenul. Tetraedrul AB_4 nu are centru de simetrie deşi A este în centru şi B există în număr par.

Pentru caracterizarea axelor proprii de rotaţie să reluăm triunghiul echilateral din fig. 1 *a*. Să observăm că o dreaptă perpendiculară pe planul triunghiului, care trece prin centrul său geometric este o *axă de rotaţie* a triunghiului. Într-adevăr rotind triunghiul cu $\frac{2\pi}{3}$ în jurul acestei axe, el este adus într-o configuraţie echivalentă. O rotaţie de $2\frac{2\pi}{3}$ aduce de asemenea triunghiul într-o configuraţie echivalentă.

Simbolul curent pentru o axă de rotaţie este C_n, n fiind *ordinul axei*, adică cea mai mare valoare a lui n astfel ca rotaţia $\frac{2\pi}{n}$ să dea o configuraţie echivalentă. În exemplul de sus, axa considerată este o axă C_3. Se mai poate spune că ordinul n al unei axe arată de cîte ori trebuie repetată rotaţia minimă care dă o configuraţie echivalentă pentru a ajunge la configuraţia identică cu cea iniţială. După cum n este egal cu 2, 3, 4..., axa este denumită binară, ternară, cuaternară...

Simbolul C_3 reprezintă atît axa ternară cît şi *operaţia* de rotaţie cu $\frac{2\pi}{3}$ în jurul acestei axe. Pentru rotaţiile $2\frac{2\pi}{3}$, $3\frac{2\pi}{3}$, ... $n\frac{2\pi}{3}$ se utilizează simbolurile C_3^2, C_3^3, ... C_3^n. Deoarece C_3^3 dă naştere la o configuraţie identică, putem scrie $C_3^3 = E$. În general $C_n^n = E$, $C_n^{n+1} = C_n$, $C_n^{n+2} = C_n^2$ etc... De observat că spre deosebire de planul şi centrul de simetrie, o axă proprie de ordinul n poate genera operaţiile: C_n, C_n^2, C_n^3, ... C_n^{n-1}, $C_n^n (= E)$.

Atomii dintr-o moleculă care se află pe axa proprie de rotaţie nu se deplasează prin operaţia de rotaţie. Dacă un atom dintr-o specie se află pe axă C_n, atunci trebuie să existe încă $n-1$ atomi, adică n în total pentru ca aplicînd de n ori operaţia C_n, primul atom să treacă prin n puncte diferite pînă să ajungă la configuraţia iniţială.

Simbolul C_n^m reprezintă o rotaţie de $m\frac{2\pi}{n}$. Deoarece $m\frac{2\pi}{n} = \frac{2\pi}{n/m}$ rezultă că în loc de C_n^m putem scrie $C_{n/m}$ şi invers. Spre exemplu $C_4^2 = C_2$, iar în loc de C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6 putem scrie C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, C_6^6. Reciproc, în locul acestora din urmă se poate scrie C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6.

Moleculele H_2O şi CH_2Cl_2 sînt exemple de sisteme cu o singură axă binară. Există molecule cum este C_2H_4 care au 3 axe binare dar nu pot exista molecule cu 2 axe binare.

Axele ternare sînt destul de comune. Moleculele AB_3 atît plane cît şi piramidale (NH_3) au axe ternare care trec prin atomul A şi sînt perpendiculare pe planul celor 3 atomi B. O moleculă tetraedrică AB_4 are 4 axe ternare: fiecare trece prin atomul A şi printr-unul din atomii B. Molecula octaedrică posedă de asemenea patru axe ternare, trecînd fiecare prin centrele feţelor triunghiulare opuse şi prin atomul A.

Moleculele plane AB_3 au, în afară de axa ternară perpendiculară pe planul moleculei, încă trei axe binare perpendiculare pe axa ternară, aşa cum se vede în figura 1 *a*. Moleculele plane de tipul $[Pt\,Cl_4]^{--}$ au o axă cuaternară perpendiculară pe planul moleculei şi 4 axe binare în acest plan. Molecula de benzen posedă o axă C_6 şi două seturi de cîte 3 axe binare.

Observație: Rotația putînd fi efectuată în două sensuri, se indică sensul pozitiv (rotația în sensul acelor unui ceasornic) prin semnul +, sus la dreapta simbolului iar rotația inversă prin semnul —. Exemple C_3^{2+}, C_3^- etc.

Rotația improprie are loc în două etape: printr-o rotație proprie, urmată de o reflectare printr-un plan perpendicular pe axa de rotație. Axa în jurul căreia poate avea loc această succesiune de operații este numită *axă improprie de rotație*. Se notează prin simbolul S_n, n fiind ordinul axei, corespunzătoare unei rotații improprii de $\frac{2\pi}{n}$. Rotația improprie nu depinde de ordinea în care se succed cele două etape care o caracterizează.

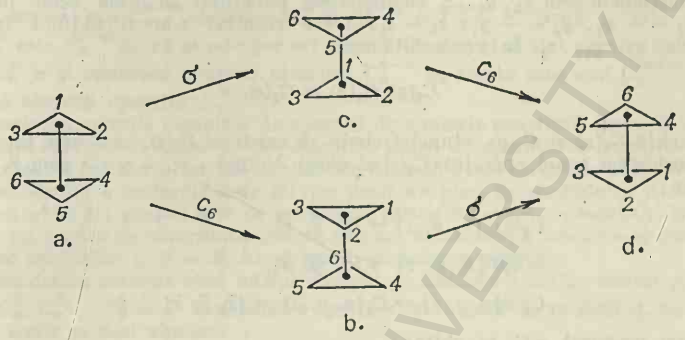


Fig. 2

Pentru concretizare să considerăm spre exemplu, etanul. Linia C—C este o axă ternară C_3 dar nu o axă C_6. Nu există un plan de simetrie normal pe axa C_3. Așa cum rezultă din figura 2 există însă o axă S_6. Nici σ nici C_2 nu sînt operații de simetrie. De aceea, *b* și *c* nu sînt echivalente cu *a*, ci numai între ele. Combinarea lor însă, independent de ordine, este o operație de simetrie, pe care o vom nota prin S_6 deoarece *d* este o configurație echivalentă cu *a*.

Elementul S_n generează un set de operații S_n, S_n^2, S_n^3, ... După cum n este par sau impar, seturile diferă între ele. Să presupunem că axa S_n este orientată în direcția axei z iar planul de reflexie este planul xy.

Dacă n este par, atunci $S_n^n = E$. Într-adevăr simbolul S_n^n reprezintă efectuarea operațiilor $C_n\,\sigma$, $C_n\,\sigma$, ... de n ori. Deoarece n este par, n repetiții σ duc la operația de identitate și deci $S_n^n = C_n^n$. Cum însă $C_n^n = E$, urmează că și $S_n^n = E$ și în continuare $S_n^{n+1} = S_n$, $S_n^{n+2} = S_n^2$ etc ... În același fel se poate arăta că $S_n^m = C_n^m$, cînd m este par. Setul S_6, S_6^2, S_6^3, S_6^4, S_6^5 poate fi deci înlocuit precum urmează: $S_6^2 = C_6^2 = C_3$, $S_6^3 = C_6^3 = S_2 = i$, $S_6^4 = C_6^4 = C_6^2$, $S_6^5 = S_6^5$, $S_6^6 = E$. Setul complet generat de S_6^6 este deci: S_6, C_3, i, C_3^2, S_6^5 și E. Setul conține elementele C_3, C_3^2, E care reprezintă tocmai elementele generate de axa C_3. Deci dacă axa S_6 există, atunci în mod necesar există și axa C_3. În general, dacă există o axă S_n, atunci există și o axă $C_{n/2}$.

Să examinăm și cazul cînd n este impar. Atunci din setul S_n, S_n^2, S_n^3 ... S_n^n, operația S_n^n implică $\sigma^n = \sigma$ și $C_n^n = E$, deci $S_n^n = \sigma$: elementul S_n generează o operație de simetrie σ. În consecință dacă n este impar, σ este o operație de simetrie și în figura 2, configurația *b* este echivalentă cu *a*. Dar atunci *b* este echivalent cu *c* și deci C_n este de asemenea o operație de simetrie. Un element S_n cu n impar, generează 2 n operații.

PRODUSUL OPERAȚIILOR DE SIMETRIE

Dacă efectuînd mai întîi o operație X și apoi o alta Y, se ajunge la același rezultat ca și în urma singurei operații Z, putem scrie simbolic:

$$YX = Z.$$

Zicem că operația Z, care duce la același rezultat ca și aplicarea a două sau mai multe operații succesive, reprezintă *produsul* acestora. Pentru ca definiția să aibă sens urmează să arătăm că un asemenea produs există.

În acest scop să ne raportăm la un sistem de trei axe trirectangulare și să presupunem că există două axe binare, care se intersectează sub un unghi drept. Să demonstrăm că există atunci o a treia axă care formează cu acestea unghiuri drepte. Să presupunem că cele două axe considerate pe care le vom nota cu $C_2(x)$, $C_2(y)$ coincid cu axele x, y. Aplicînd succesiv $C_2(x)$ și $C_2(y)$ unui punct oarecare de coordonate x_1, y_1, z_1, coordonatele sale suferă următoarele transformări: $[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(x)} [x_1, -y_1, -z_1] \xrightarrow{C_2(y)} [-x_1, -y_1, -z_1]$. Dacă însemnăm prin x_3, y_3, z_3 coordonatele punctului în urma celor două operații rezultă că $x_3 = -x_1$, $y_3 = -y_1$, $z_3 = z_1$. Acest rezultat s-ar fi obținut însă aplicînd $C_3(z)$ punctului x_1, y_1, z_1. În consecință:

$$C_2(y)\ C_2(x) = C_2(z).$$

Deci, dacă există $C_2(x)$ și $C_2(y)$, atunci trebuie să existe și $C_2(z)$, care este produsul lor.

Să considerăm acum operațiile $C_2(z)$ și $\sigma(xy)$. Notînd $-x$, $-y$, $-z$ prin $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$, putem scrie succesiv:

$$C_2(x)\ [x, y, z] \rightarrow [\bar{x}, \bar{y}, z],$$

$$\sigma(xy)\ [x, y, z] \rightarrow [x, y, \bar{z}],$$

$$C_2\ \sigma[x, y, z] \rightarrow C_2[x, y, \bar{z}] \rightarrow [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}].$$

Formînd acum produsul σC_2 se obține:

$$\sigma C_2[x, y, z] \rightarrow \sigma[\bar{x}, \bar{y}, z] \rightarrow [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}].$$

Produsul $C_2(z)\ \sigma(x, y)$ este comutabil și echivalent cu i.

ELEMENTE DE SIMETRIE ECHIVALENTE. ATOMI ECHIVALENȚI

Să presupunem că un element A poate fi transformat în elementul B printr-o operație generată de un al treilea element X. Dacă B poate fi transpus înapoi în A prin operația X^{-1}, zicem că elementele A, B sînt echivalente. Dacă A mai poate fi transpus într-un al treilea element C, atunci există o cale ca B să fie transpus în C și cele 3 elemente A, B, C formează un set echivalent.

Spre exemplu, în triunghiul echilateral din figura 1 *a*, fiecare din axele binare care se află în planul figurii poate fi făcută să coincidă prin rotații de $\frac{2\pi}{3}$ sau $2\frac{2\pi}{3}$, în sens direct și în sens opus: cele trei axe binare sînt echivalente între ele. Cele 3 plane de simetrie din figura 1 *a* perpendiculare pe planul figurii sînt de asemenea echivalente între ele. Cele două plane de simetrie din H_2O nu sînt echivalente. Cele 6 axe binare care se află în planul moleculei de benzen pot fi împărțite în două seturi de axe echivalente: un set conține axele care intersectează atomi opuși de carbon iar celălalt conține axele care înjumătățesc laturile opuse ale hexagonului.

Se numesc *atomi echivalenți* într-o moleculă, atomii de același fel care pot fi permutați între ei prin operația de simetrie. Așa, spre exemplu, atomii de hidrogen din metan, etan, benzen, ciclopropan ..., sînt echivalenți. Atomii de carbon și hidrogen α, β din naftalină nu sînt echivalenți.

GRUPURI DE SIMETRIE

O listă *completă* de *operații* de simetrie îndeplinește criteriile cerute de un grup matematic, definit mai înainte. Prin *set complet* de operații de simetrie se înțelege un set în care orice produs posibil dintre două operații din set este de asemenea o operație din set. Pentru o moleculă AB_3, spre exemplu, reprezentată, prin triunghiul echilateral din figura 1*a*, se poate

întocmi setul: E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', σ_v, σ_v', σ_v'', σ_h, S_3 și S_3^2. Alte operații de simetrie nu mai sînt aici posibile. σ_h reprezintă planul orizontal.

Definit în sensul de sus, setul de operații complet îndeplinește prima cerință a grupurilor matematice dacă se face din legea multiplicării (combinării) aplicarea succesivă a două operații de simetrie.

A doua cerință, să existe un element din grup, E astfel ca pentru oricare element X din grup, $EX = XE = X$ este de asemenea satisfăcută. Este operația de identitate E pe care am semnalat-o adesea.

Produsele operațiilor de simetrie sînt, evident, asociative.

Ultima cerință ca fiecare element din grup să aibă un invers este la rîndul său îndeplinită. Pentru reflexia printr-un plan σ, inversa este tot σ și $\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$. Pentru o axă proprie C_n^m, inversa este C_n^{n-m} deoarece $C_n^m \times C_n^{n-m} = C_n^n = E$. Dacă n este par, inversa operației S_n^m este S_n^{n-m} fie că m este par ori impar. Dacă n și m sînt numere impare, se poate scrie $S_n^m = C_n^m \sigma$ și reciproca poate fi produsul $C_n^{n-m} \sigma$, acesta este egal C_n^{2n-m}, care poate fi privit ca o singură operație S_n^{2n-m}.

În concluzie, seturile complete de operații de simetrie constituie grupuri. Să examinăm acum grupurile care pot fi obținute din diferitele seturi de operații de simetrie.

În caz că nu există alt element de simetrie decît E, avem un grup de ordinul 1, numit C_1.

Să considerăm o moleculă care nu are decît un plan de simetrie σ. Acesta generează operațiile σ și $\sigma^2 = E$: grupul este de ordinul 2, căruia îi revine simbolul C_s. Dacă molecula nu are decît un centru de inversiune, grupul este tot de ordinul 2 deoarece elementul de simetrie generează operațiile i, $i^2 = E$. Acest grup se notează prin C_i.

Să considerăm cazurile cînd unicul element de simetrie este C_n. Acesta generează operațiile C_n, C_n^2, $C_n^3 \ldots C_n^n = E$. Molecula va aparține unui grup de ordinul n, notat prin C_n. Grupul este ciclic și deci abelian.

Dacă molecula conține o axă improprie S_n trebuie deosebite cazurile n par, n impar. În primul caz, grupul se numește S_n și cuprinde elementele S_n, $C_{n/2}$ $S_n^3 \ldots S_n^n = E$. Grupul S_2, așa cum s-a arătat mai înainte, este echivalent cu i și poate fi notat C_i. Cînd n este impar, grupul generat de axa S_n constă din $2n$ elemente incluzînd σ_h și operațiile generate de C_n. Acest grup se notează convențional C_{nh}.

Să considerăm acum grupuri cu două sau mai multe elemente de simetrie. Dar să ne fixăm mai întîi atenția asupra cazurilor cînd există o singură axă C_n, al cărui ordin $n > 2$ și o axă binară, perpendiculară pe ea. Axa C_n generează n operații E, C_n^2, $\ldots C_n^{n-1}$ la care se adaugă încă n rotații binare. Grupul constă în total din $2n$ elemente. Simbolul acestui grup este D_n.

În continuare să considerăm adăugarea diferitelor plane de simetrie la axa C_n. Dacă adăugăm un plan orizontal σ_h, extindem grupul inițial al celor n operații C_n, C_n^2, $C_n^3 \ldots E$ pentru a include toate produsele $\sigma_h C_n$, $\sigma_h C_n^2$, $\sigma_h C_n^3 \ldots \sigma_h E = \sigma_h$ ceea ce face în total $2n$ operații. Operația $\sigma_h C_n^m = C_n^m \sigma_h$ deoarece σ_h implică numai coordonata z iar C_n^m numai coordonatele x, y. Pe de altă parte σC_n^m poate fi privită ca operație unică: rotație improprie. Cele $2n$ operații formează un set complet și constituie deci un grup. Simbolul său este C_{nh}.

Să adăugăm la axa C_n un plan vertical. Așa cum rezultă din figura 1 *a* cînd n este impar există n asemenea plane, numite plane verticale notate σ_v. Dacă n este par ca în figura 1 *b*, atunci există numai $n/2$ plane de același fel. Dar, așa cum s-a arătat mai înainte, alte $n/2$ plane verticale există atunci ca produse $C_n^m \sigma_v$. Aceste plane numite plane diedre înjumătățesc unghiurile formate de seturile de plane σ_v și se notează prin σ_d. În oricare caz, fie n par sau impar, grupul este numit C_{nv}.

Să examinăm urmarea adăugării unui plan σ_h la grupul D_n. Grupul care ia naștere se notează D_{nh}. Grupul D_{nh} cuprinde $4n$ operații. Într-adevăr, grupul include E, $(n-1)$ rotații proprii ale axei C_n, n reflexii prin planele verticale, planul σ_h și n rotații în jurul axelor binare. La aceste $3n + 1$ operații mai trebuie adăugate $n - 1$ operații $C_n^m \sigma_h = \sigma_h C_n^m$ care sînt rotații improprii, rezultînd în total $4n$ operații.

Să adăugăm în sfîrșit la C_n și setul n C_2 un set de plane diedrice σ_d. Grupul astfel generat este notat prin D_{nd} și conține de asemenea $4n$ operații.

În încheiere să considerăm moleculele liniare. Axa lor de simetrie coincide cu nucleele. Ordinul acestei axe este ∞ căci orice rotație în jurul acestei axe reprezintă o operație de simetrie. De asemenea orice plan care conține molecula este un plan de simetrie. Există o infinitate de plane care includ axa moleculei.

Moleculele liniare se împart în două categorii. Prima conține molecule de tipul OCO, NCN etc. A doua este formată din molecule de tipul HCN, NNO, care nu constau din două jumătăți echivalente.

În prima categorie există o infinitate de axe liniare C_2 perpendiculare pe axa moleculei și un plan de simetrie de asemenea perpendicular pe aceasta. Alegînd ca axă verticală axa C_∞, atunci există un plan orizontal de simetrie σ_h și grupului îi revine notația $D_{\infty h}$. La moleculele cu jumătăți diferite, singurele operații de simetrie sînt rotațiile în jurul axei C_∞ și reflectarea în planele verticale: este un grup $D_{\infty v}$.

Să examinăm în continuare cazurile cînd la operațiile generate de o axă de ordin superior ($n > 2$) se adaugă *alte axe de ordin superior*. Aceste cazuri sînt importante fiindcă reprezintă grupuri care se întîlnesc frecvent în natură. În această categorie intră cele 5 poliedre regulate, cunoscute și sub numele de solidele platonice. Prin *poliedre regulate* înțelegem poliedre care au următoarele proprietăți:

1. — Toate fețele lor sînt poligoane regulate (triunghiuri echilaterale, pătrate, pentagoane regulate, hexagoane regulate, ...) echivalente între ele.
2. — Toate vîrfurile sînt de asemenea echivalente.
3. — De asemenea, sînt echivalente toate muchiile lor.

Prin denumirea „echivalent" se înțelege interschimbarea prin operații de simetrie. Cele 5 poliedre regulate sînt: tetraedrul, cubul, octaedrul, dodecaedrul și icosaedrul.

Se poate demonstra că cele 5 solide platonice reprezintă toate posibilitățile. Vom consemna în cele ce urmează elementele lor geometrice precum și elementele și operațiile de simetrie.

Tetraedrul. Grupul de simetrie T_d.

Fețe: 4 triunghiuri echilaterale. Vîrfuri: 4. Muchii: 4. Operațiile de simetrie, în număr de 24, formează următoarele clase:

$$E,\ 8C_3,\ 3C_2,\ 6S_4,\ 6\sigma_d.$$

Octaedrul. Grupul de simetrie O_h.

Fețe: 8 triunghiuri echilaterale. Vîrfuri: 6. Muchii: 12. Operațiile de simetrie, în număr de 48, se grupează pe clase în felul următor:

$$E,\ 8C_3,\ 6C_4,\ 6C_2,\ 3C_2\ (= C_4^2),\ i,\ 6S_4,\ 8S_6,\ 3\sigma_h,\ 6\sigma_d.$$

Cubul prezintă același set de operații de simetrie ca și octaedrul și aparține grupului de simetrie O_h. Cubul și octaedrul stau în strînsă legătură, acesta din urmă putînd fi obținut din primul prin secționarea și îndepărtarea colțurilor. În cub, fețele sînt străbătute de axe C_4 și vîrfurile de axe C_3. În octaedru, vîrfurile se află pe axe C_4 iar fețele sînt străpunse de axe C_3.

Dodecaedrul

Fețe: 12 pentagoane regulate. Vîrfuri: 20. Muchii: 30.

Icosaedrul

Fețe: 20 triunghiuri echilaterale. Vîrfuri 12. Muchii: 30.

Aceste poliedre au aceeași simetrie, reprezentată prin 120 operații, repartizate în următoarele clase:

$$E,\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2,\ i,\ 12S_{10},\ 12S_{10}^3,\ 20S_6,\ 15\sigma.$$

Grupul pe care-l constituie aceste poliedre este numit I_h.

În afară de acestea, mai există cîteva grupuri, numite *grupuri de pură rotație*. Ele se obțin îndepărtînd reflexiile și toate produsele acestora cu rotațiile proprii. Rămîn atunci subgrupuri care conțin numai rotații proprii.

Astfel, grupul T_d are un subgrup T de pură rotație, de ordinul 12 care conține următoarele clase:

$$E,\ 4C_3,\ 4C_3^2,\ 3C_2$$

Grupul O_h are subgrup de pură rotație O, de ordinul 24, constînd din următoarele clase:

$$E,\ 6C_4,\ 3C_2\ (= C_4^2)\ 8C_3,\ 6C_2.$$

Grupul I_h are, la rîndul său, un subgrup de rotaţie pură I care cuprinde următoarele 60 de operaţii :

$$E,\ 12C_5,\ 12C_5^2,\ 20C_3,\ 15C_2.$$

La aceştia se mai adaugă subgrupul T_h, obţinut adăugînd subgrupului T un set de plane, σ_h care conţin perechi de axe C_2. Rezultă :

$$E,\ 4C_3,\ 4C_3^2,\ 3C_2,\ i,\ 4S_6,\ 4S_6^5,\ 3\sigma_h.$$

Rezultă, finalmente următoarele 7 grupuri care conţin axe multiple de ordin superior.

$$T \quad O \quad I$$

$$T_h \quad O_h \quad I_h$$

$$T_d$$

Cu aceasta, lista grupurilor este exhaustivă.

CLASE DE OPERAŢII DE SIMETRIE

Definiţia generală dată mai înainte clasei şi metoda de aranjare a elementelor unui grup în clase sînt întru totul aplicabile grupurilor de simetrie.

Fie, spre exemplu, grupul C_{4v} ale cărui elemente sînt : E, C_4, $C_4^2 = C_2$, C_4^3, σ_v^1, σ_v^2, σ_d^1, σ_d^2. Planele σ_v sînt perpendiculare între ele şi se intersectează de-a lungul axei C_4 şi la fel planele σ_d : fig. 2 *b*. Planele σ_v formează cu σ_d unghiuri de 45°. Prin metode descrise mai înainte şi ţinînd seamă de produsele operaţiilor de simetrie se poate elabora tabla de multiplicare a acestui grup. Utilizînd apoi toate transformările de similaritate posibile, se obţin următoarele clase :

$$E$$

$$C_4,\ C_4^3$$

$$C_2$$

$$\sigma_v^{(1)},\ \sigma_v^{(2)}$$

$$\sigma_d^{(1)},\ \sigma_d^{(2)}$$

De observat că printre ordinele claselor nu se găsesc toţi divizorii întregi ai ordinului grupului.

Se poate demonstra că două operaţii aparţin aceleiaşi clase dacă una poate fi înlocuită prin cealaltă într-un nou sistem de coordonate, accesibile printr-o operaţie de simetrie. În virtutea acestui principiu, în grupul C_{4v} operaţia C_2 formează singură o clasă. Într-adevăr, nu există o cale de deplasare a coordonatelor aşa ca efectele unei rotaţii de 180° să poată fi produse printr-o rotaţie de 90° sau printr-o reflexie de vreun fel. De asemenea, operaţiile σ_v şi σ_d formează clase separate căci numai o rotaţie de $\frac{2\pi}{8}$ poate schimba orientarea sistemului de coordonate într-alt sistem în care σ_d să devină σ_v din vechiul sistem iar rotaţia $\frac{2\pi}{8}$ nu este o operaţie de simetrie din grup. Aceste consideraţii indică totodată semnificarea *„sistemului de coordonate, accesibil printr-o operaţie de simetrie"*.

Clasele corespund nemijlocit seturilor de operaţii echivalente. De aici REGULA : *Calea cea mai simplă de a aranja operaţiile dintr-un grup în clase constă în a-l aranja în seturi de operaţii echivalente : seturile vor fi atunci chiar clasele.*

O aplicaţie practică îşi găseşte această regulă la reprezentarea diferitelor clase într-o formă deosebită de cea utilizată pînă acum.

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. Într-o moleculă este posibilă numai o inversiune i. Ea formează în sine o clasă.

2. Operația σ_h formează o clasă în sine. Dacă există un set de n plane σ_v, toate din aceeași clasă, vom scrie simplu $n\,\sigma_v$; la fel $n\,\sigma_d$, pentru un set de n plane σ_d. Dacă există plane verticale în clase diferite, vom nota unele prin σ_v, pe celelalte prin σ'_v, seturilor de cîte n plane revenindu-le notația $n\,\sigma_v$, $n\,\sigma'_v$. Ultima notație poate fi înlocuită prin $n\,\sigma_d$.

3. În grupurile ciclice, fiecare operație C_n, C_n^2, ... C_n^{n-1} constituie în sine o clasă. Această notație va fi păstrată. În grupuri cu simetrie superioară, notația va fi simplificată precum urmează. O operație C_n^m va fi așezată în aceeași clasă cu C_n^{n-m}. Vom ilustra procedeul considerînd diferitele operații generate de axele C_7 și C_6:

	Vechea notație	*Noua notație*		*Vechea notație*	*Noua notație*
C_7^m	$C_7,\ C_7^6$	$2\,C_7$	C_6^m	$C_6,\ C_6^5$	$2\,C_6$
	$C_7^2,\ C_7^3$	$2\,C_7^2$		$C_6^2 = C_3,\ C_6^4 = C_3^2$	$2\,C_3$
	$C_7^3,\ C_7^4$	$2\,C_7^3$		$C_6^3 = C_2$	C_2

4. Regula se extinde și la rotațiile improprii. Astfel S_6 și S_6^5 sînt considerate și scrise ambele S_6.

NOTAȚII MATRICEALE PENTRU OPERAȚII DE SIMETRIE

Operațiile de simetrie dintr-o moleculă, E, σ, i, C_n, S_n pot fi descrise fiecare printr-o matrice.

Identitatea. Prin operația de identitate un punct de coordonate x, y, z își păstrează coordonatele inițiale. Printr-o ecuație matriceală această cerință este exprimată în felul următor:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Dar primul termen din stînga egalității reprezintă matricea unitate (§ XIV, 4), Deci operația de identitate este descrisă prin matricea unitate.

Reflexiile. Alegînd ca plan de reflexie un plan principal în coordonate cartesiene (xy, xz, yz), reflexia unui punct schimbă semnul coordonatei perpendiculară pe plan și lasă neschimbate cele două coordonate care definesc planul. Reflexia prin cele 3 plane principale poate fi reprezentată prin următoarele ecuații matriceale:

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}; \quad \sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ \bar{y} \\ z \end{bmatrix}; \quad \sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

Inversiunea. Pentru simpla schimbare a coordonatelor, fără permutarea lor, trebuie introdusă matricea unitară negativă.

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \\ \bar{z} \end{bmatrix}$$

BCU "A. I. CUZA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rotația proprie. Luînd axa z ca axă de rotație, coordonata z trebuie să rămînă neschimbată în urma rotației în jurul său. Parte din matrice va fi deci :

$$\begin{vmatrix} & & 0 \\ & & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Determinarea elementelor care lipsesc poate fi rezolvată ca problemă bidimensională în planul xy. În figura XIV—2 este redată rotația unui vector de componente x_1y_1 în jurul axei z care trece prin originea sa. Noile componente x_2y_2 ale vectorului sînt date de ecuațiile (XIV, 4—16) în care ϑ este unghiul de rotație. Transformarea exprimată prin această ecuație poate fi scrisă în notație matriceală :

$$\begin{vmatrix} \cos\vartheta & -\sin\vartheta \\ \sin\vartheta & \cos\vartheta \end{vmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

Rezultatul este valabil pentru o rotație în sens invers acelor unui ceasornic. Pentru sensul acelor unui ceasornic, rotația cu unghiul φ este :

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi \\ -\sin\varphi & \cos\varphi \end{bmatrix}$$

deoarece $\cos\varphi = \cos(-\varphi)$; $\sin\varphi = -\sin(-\varphi)$. Ecuația matriceală pentru o rotație în sensul acelor ceasornicului în jurul axei z, devine deci :

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

Rotație improprie. O rotație improprie φ în jurul axei z produce aceeași transformare a coordonatelor xy ca și o rotație proprie de același unghi dar mai schimbă și semnul coordonatei z. Pentru o rotație în sensul acelor unui ceasornic, putem deduce nemijlocit matricea din precedenta :

$$\begin{bmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

La două operații succesive de simetrie corespunde o multiplicare a matricelor corespunzătoare. Se obține atunci imediat matricea operații rezultate. Spre exemplu :

$$\underset{\sigma(xz)}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} \underset{\sigma(yz)}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} = \underset{C_2(z)}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Matricele considerate mai sus precum şi toate matricele care descriu transformări unui set de coordonate ortogonale prin rotaţii proprii sau improprii se numesc *matrice ortogonale*. Ele au proprietatea avantajoasă că inversele lor sînt chiar matricele transpuse. Exemplu :

$$\text{Matricea}: \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{Inversa}: \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Produsul lor trebuie să fie egal cu matricea unitate :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ceea ce se verifică.

REPREZENTAREA GRUPURILOR

Reprezentarea unui grup poate fi definită ca un set de matrice, corespunzînd fiecare la o singură operaţie din grup, care se pot combina între ele într-un mod paralel cu calea pe care se combină elementele din grup, adică operaţiile de simetrie. Astfel, dacă două operaţii de simetrie dintr-un grup, cum ar fi C_2 şi σ se combină pentru a da produsul C', atunci matricele corespunzătoare celor două operaţii C_2 — σ se multiplică între ele, dînd matricea corespunzătoare produsului C'_2.

Să determinăm spre exemplu reprezentarea grupului C_{2v} care caracterizează proprietăţile de simetrie ale moleculei de apă H_2O. Acest grup constă din operaţiile E, C_2, σ_v, σ'_v. Să alegem axa C_2 aşa ca să coincidă cu axa z dintr-un sistem trirectangular de axe cartesiene. Fie xz planul σ_v şi yz planul σ'_v. Matricele care reprezintă operaţiile de simetrie sînt :

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Să formăm tabla de multiplicare a grupului :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

Se poate arăta că matricele se multiplică între ele ca şi elementele grupului. Spre exemplu : $\sigma_v C_2 = \sigma'_v$:

$$\begin{bmatrix} +1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Totodată, fiecare element din grupul C_{2v} este propriul său invers. Această proprietate se oglindește și în matrice. Spre exemplu: $\sigma_v^2 = E$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Numărul reprezentărilor pentru un grup poate fi oricît de mare, limitat numai de capacitatea de a imagina căi pentru a le genera. Mai întîi, există unele foarte simple, obținute atribuind fiecărei operații 1 ori -1. Spre exemplu, în cazul grupului C_{2v}:

E	C_2	σ_v	σ_v'
1	1	1	1
1	−1	1	−1
1	−1	−1	1
1	1	−1	−1

Urmează apoi numeroase reprezentări de ordin superior. De exemplu, atribuind fiecărui atom din H_2O cîte 3 vectori unitari, orientați după axele x, y, z și scriind matricele care reprezintă schimbările și interschimbările acestora, se obține după aplicarea operațiilor un set de 9×9 matrice care constituie reprezentarea grupului. În același fel se obține pentru CH_2Cl_2 o reprezentare care constă din 15×15 matrice. Există însă un număr limitat de reprezentări semnificative pentru fiecare grup, de ale căror proprietăți urmează numai să ne ocupăm.

Să considerăm un set de matrice $\mathscr{E}$, $\mathscr{A}$, $\mathscr{B}$, $\mathscr{C}$, ... care formează reprezentarea unui grup. Efectuînd aceeași transformare de similaritate asupra fiecărei matrice, se obține un nou set de matrice:

$$\mathscr{E}' = \mathscr{X}^{-1}\mathscr{E}\mathscr{X}$$
$$\mathscr{A}' = \mathscr{X}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{X}$$
$$\mathscr{B}' = \mathscr{X}^{-1}\mathscr{B}\mathscr{X}$$
$$\cdots\cdots$$

Se poate demonstra că noul set de matrice este de asemenea o reprezentare a grupului.

Să presupunem că atunci cînd matricea $\mathscr{A}$ se transformă în $\mathscr{A}'$ utilizînd matricea $\mathscr{X}$ sau oricare alta, se găsește că $\mathscr{A}'$ are forma:

$$\mathscr{A}' = \mathscr{X}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{X} = \begin{bmatrix} \mathscr{A}_1' & & & & & \\ & \mathscr{A}_2' & & & & \\ & & \mathscr{A}_3' & & & \\ & & & \mathscr{A}_4' & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & \end{bmatrix}$$

în care, un set de matrice formează blocuri pătrate pe diagonală pe cînd restul elementelor sînt nule.

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Produsul matricelor care au elemente diferite de zero în blocuri pătrate pe diagonală se efectuează formînd produsul matricelor din blocurile corespunzătoare, considerate independente, aşa cum se poate vedea din exemplul:

$$\left[\begin{array}{cc|ccc|c} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{array}\right] \left[\begin{array}{cc|cc|c} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{array}\right] = \left[\begin{array}{cc|cc|c} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{array}\right]$$

Setul de matrice care formează blocuri pe diagonala principală constituie o matrice cu *factori-bloc* (block factored).

Dacă matricele $\mathcal{A}'$, $\mathcal{B}'$, $\mathcal{C}'$ ... au blocurile dispuse în acelaşi fel, atunci ele pot fi multiplicate ca în exemplul de mai înainte, cînd rezultă:

$$\mathcal{A}'_1 \mathcal{B}' = \mathcal{D}'_1$$
$$\mathcal{A}'_2 \mathcal{B}'_2 = \mathcal{D}'_2$$
$$\cdots\cdots$$

Deci diferitele seturi de matrice:

$$\mathcal{E}'_1, \mathcal{A}'_1, \mathcal{B}'_1, \mathcal{C}'_1, \mathcal{D}'_1 \ldots$$
$$\mathcal{E}'_2, \mathcal{A}'_2, \mathcal{B}'_2, \mathcal{C}'_2, \mathcal{D}'_2 \ldots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

sînt ele însile reprezentări ale grupului. Setul de matrice $\mathcal{E}$, $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{C}$, ... este denumit *reprezentare reductibilă* fiindcă este posibil ca fiecare matrice din acest set să fie transformată, utilizînd o matrice $\mathcal{X}$, într-un nou set iar noile seturi să fie împărţite în mod identic, în două sau mai multe reprezentări mai reduse. Dacă nu se poate găsi o transformare de simularitate care să reducă toate matricele dintr-o reprezentare, după metoda de sus, reprezentarea este numită *ireductibilă*. De o importanţă deosebită sînt numai reprezentările ireductibile ale unui grup ale căror proprietăţi urmează să fie analizate.

TEOREMA ORTOGONALITĂŢII

Proprietăţile reprezentărlior grupurilor importante pentru problemele de valenţă pot fi deduse dintr-o teoremă fundamentală privind elementele matricelor care formează reprezentările ireductibile ale unui grup. Vom prezenta enunţul teoremei, fără demonstraţie [1]).

Să notăm ordinul grupului prin h. Dimensiunea uneia din reprezentările sale i, care este ordinul fiecăreia din matricele constituente, va fi notată prin l_i. Diferitele operaţii din grup să le notăm prin R. Elementul din rîndul m şi coloana n al matricei care corespunde operaţiei R din reprezentarea ireductibilă i îl vom nota prin $\Gamma_i(R)_{mn}$. Dacă sînt implicate cantităţi complexe sau numere imaginare, se va lua complex-conjugata unuia din factori.

Teorema ortogonalităţii are următoarea expresie:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}]\,[\overset{*}{\Gamma}_j(R)_{m'n'}] = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\,\delta_{ij}\,\delta_{mm'}\,\delta_{nn'}.$$

[1]) Demonstraţia poate fi găsită spre exemplu în: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., p. 180, 371.

Adică, în setul de matrice care constituie o reprezentare ireductibilă oarecare un oarecare set de elemente dintr-o matrice corespunzătoare unui din fiecare matrice, se comportă ca componentele unui vector în spațiul h-dimensional așa ca toți acești vectori să fie ortogonali între ei și normalizați iar pătratul lungimii lor să fie egal cu $\frac{h}{l_i}$.

Omițînd, pentru simplificare, desemnarea complex-conjugatei, ecuația precedentă poate fi despărțită în următoarele trei ecuații:

$$\sum_R \Gamma_i (R)_{mn} \Gamma_j (R)_{mn} = 0, \quad i \neq j,$$

$$\sum_R \Gamma_i (R)_{mn} \Gamma_j (R)_{m'n'} = 0, \quad m \neq m', \; n \neq n',$$

$$\sum_R \Gamma_i (R)_{mn} \Gamma_i (R)_{mn} = \frac{h}{l_i}.$$

Dacă vectorii sînt aleși din matrice ale diferitelor reprezentări sau din aceeași reprezentare dar din seturi diferite de elemente din matricele acestei reprezentări ei sînt ortogonali. Ultima ecuație exprimă condiții ca pătratul lungimii vectorului să fie egal cu $\frac{h}{l_i}$.

Urmează acum cinci reguli privind reprezentările ireductibile și caracterele acestora [1]).

1) Suma pătratelor dimensiunilor reprezentărilor ireductibile ale unui grup este egală cu ordinul grupului:

$$\sum l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + \ldots = h.$$

Trecînd peste demonstrația regulii, se vede ușor că $\sum l_i^2 \leqslant h$. Într-o matrice de ordinul existînd l^2 elemente, fiecare reprezentare ireductibilă Γ_i dă naștere la l^2 vectori h-dimensionali. Teorema fundamentală cerînd ca setul de $l_1^2 + l_2^2 + \ldots$ vectori să fie ortogonali între ei și cum nu pot exista mai mulți decît h vectori ortogonali într-un spațiu h-dimensional, rezultă că suma $l_1^2 + l_2^2 + \ldots$ nu poate depăși valoarea h. Deoarece caracterul $\chi_i(E)$ al reprezentării. identității E din reprezentarea i este egal cu ordinul reprezentării, se poate scrie:

$$\sum_i [\chi_i (E)]^2 = h.$$

2) Suma pătratelor caracterelor dintr-o reprezentare oarecare este egală cu h, adică:

$$\sum_R [\chi(R)]^2 = h$$

3) Vectorii ale căror componente sînt caracterele a două reprezentări ireductibile sînt ortogonali:

$$\sum_R \chi_i (R) \chi_j (R) = 0, \quad i \neq j.$$

4) Într-o reprezentare dată (reductibilă sau nu) caracterele tuturor matricelor aparținînd la operații din aceeași clasă sînt identice.

5) Numărul reprezentărilor ireductibile ale unui grup este egal cu numărul claselor din grup [2]).

Ca aplicație a regulilor enunțate să considerăm reprezentările ireductibile ale cîtorva grupuri cunoscute. Grupul C_{2v}, spre exemplu, este format din 4 elemente E, C_2, σ_v, σ_v' fiecare într-o clasă separată. Conform regulii 5, există 4 reprezentări ireductibile pentru aceste grupuri. Dar potrivit regulii 1 suma pătratelor dimensiunilor acestor reprezentări este egală cu h. Deci:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4.$$

---

[1]) În § XIV, în loc de caracter a fost păstrată denumirea de urmă (trace) a unei matrice.
[2]) Pentru demonstrarea regulilor enunțate: F. A. Cotton, op. cit., p. 79.

O soluție fiind:

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1,$$

grupul C_{2v} are 4 reprezentări ireductibile unidimensionale.

Pe baza regulii 3, caracterele acestor 4 reprezentări ireductibile sînt în acest caz însești reprezentările, dimensiunile fiind unitatea. Un vector potrivit în spațiul cvadridimensional care are o componentă 1 corespunzătoare identității E este evident:

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1

deoarece:

$$\Sigma[\chi_1(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4,$$

satisfăcînd astfel regula 2. Toate celelalte reprezentări vor fi acelea ce satisfac condiția:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4,$$

care e valabilă numai dacă fiecare $\chi_i(R) = \pm 1$. Dar pentru ca fiecare din celelalte reprezentări să fie ortogonală cu Γ_1 (regula 3), două vor fi $+1$, două, -1:

$$(1)\ (-1) + (1)\ (-1) + (1)\ (1) + (1)\ (1) = 0.$$

Se obține astfel tabloul:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	−1	1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1

Toate aceste reprezentări sînt ortogonale între ele. Grupul C_{2v} are 4 reprezentări ireductibile.

Să considerăm grupul C_{3v}, ca al doilea exemplu. Acesta este format din următoarele elemente, repartizate pe clase:

$$E,\ 2C_3,\ 3\sigma_v.$$

Grupul are trei reprezentări ireductibile l_1, l_2, l_3. După regula 1, avem:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6.$$

Singurele valori ale dimensiunilor sînt 1, 1, 2. În orice grup există o reprezentare unidimensională ale cărei caractere sînt egale cu 1. Deci, vom putea scrie:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

D e remarcat relația:

$$1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = 6.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să căutăm un al doilea vector în spațiul hexodimensional ale cărui componente sînt ± 1, ortogonal cu Γ_1. Trei din componentele acestui vector trebuie să fie $+1$, și trei -1. Cum $\chi(E)$ trebuie să fie totdeauna pozitiv, singura posibilitatea este:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1

A treia reprezentare va avea dimensiunea 2, adică $\chi_3(E) = 2$. Pentru a determina valorile $\chi_3(C_3)$ și $\chi_3(\sigma_v)$ vom aplica regula 3:

$$\sum_R \chi_1(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[1][\chi_3(\sigma_v)] = 0,$$

$$\sum_R \chi_2(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[-1][\chi_3(\sigma_v)] = 0.$$

Rezolvînd, se obține:

$$\chi_3(C_3) = -1, \quad \chi_3(\sigma_v) = 0.$$

Setul de caractere al reprezentărilor ireductibile este deci:

	E	$2C_3$	$3\ \sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0

Regula 2 este verificată, deoarece:

$$2^2 + 2(-1)^2 + 3(0)^2 = 6.$$

În tabloul următor sînt date, alături de reprezentările ireductibile de sus, reprezentările reductibile Γ_a și Γ_b. Cu ajutorul ecuației:

$$a_i = \frac{1}{h}\sum \chi(R)\chi_i(R)$$

se poate determina de cîte ori reprezentarea ireductibilă i intervine în reprezentarea reductibilă. Conform acestei ecuații, vom putea scrie pentru Γ_a:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1
Γ_b	7	1	−3

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$a_1 = \frac{1}{6}[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(1)(-1)] = 1,$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1\,(1)\,(5) + 2\,(1)\,(2) + 3\,(-1)\,(-1)] = 2,$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1\,(2)\,(5) + 2\,(-1)\,(2) + 3\,(0)(-1)] = 1.$$

Pentru Γ_b se obține:

$$a_1 = \frac{1}{6}[1\,(1)\,(7) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(1)\,(-3)] = 0,$$

$$a_2 = \frac{1}{6}[1\,(1)\,(7) + 2\,(1)\,(1) + 3\,(-1)\,(-3)] = 3,$$

$$a_3 = \frac{1}{6}[1\,(2)\,(7) + 2\,(-1)\,(1) + 3\,(0)\,(-3)] = 2.$$

Numărul din fața fiecărui produs reprezintă numărul elementelor din clasa corespunzătoare. În urma acestor rezultate, se obține:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1

pentru Γ_a și:

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_3	2	−1	0
Γ_b	7	1	−3

pentru Γ_b.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De o importanță deosebită pentru problemele de simetrică moleculară sînt așa-numitele *table de caractere*. Pentru fixarea ideilor redăm tabla de caractere a grupului C_{3v}:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy)(xy,\ yz)$
II		I		III	IV

Notațiile din rîndul întîi de sus, au semnificările cunoscute.

În *aria I* din tablă sînt caracterele reprezentărilor ireductibile ale grupului, discutate mai sus.

În aria II a tablei, notația Γ_i din tabla C_{2v} de sus a fost înlocuită prin noua notație, propusă de Mullikan, formată din așa-numitele simboluri Mullikan. În această notație A și B sînt reprezentări unidimensionale; reprezentările bidimensionale se notează prin E iar cele tridimensionale prin T (sau E). Reprezentările monodimensionale simetrice în raport cu notația $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei principale C_n $[\chi(C_n)=1]$ se însemnează prin A, cele antisimetrice în raport cu aceasta $(\chi(C_n)=-1)$ se însemnează prin B.

Indicii 1 și 2 asociați cu A sau B indică pe cele ce sînt simetrice respectiv antisimetrice în raport cu o axă C_2 perpendiculară pe axa principală sau cînd aceasta lipsește, pe un plan perpendicular de simetrie.

Prim $'$ și dublu prim $''$ asociați cu litera, indică pe cele simetrice și antisimetrice în raport cu planul σ_h.

În grupurile cu un centru de inversiune, indicii g și u asociați cu simbolurile reprezentărilor indică pe cele simetrice și antisimetrice la inversiune.

În aria a III-a se găsesc simbolurile z, y, z, R_x, R_y, R_z. Primele trei reprezintă axele de coordonate iar R, rotații în jurul axelor specificate în indice.

Să arătăm acum cum se atribuie aceste simboluri la unele reprezentări anumite din grupul C_{3v}, ceea ce va forma baza operațiilor de atribuire și în alte grupuri. Am stabilit mai înainte matricele pentru operația din fiecare din cele trei clase:

$$E:\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix},\quad C_3:\begin{bmatrix}\cos\frac{2\pi}{3}&-\sin\frac{2\pi}{3}&0\\ \sin\frac{2\pi}{3}&\cos\frac{2\pi}{3}&0\\0&0&1\end{bmatrix},\quad \sigma_v:\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

De observat mai întîi că în aceste matrice z nu se amestecă niciodată cu x sau y: z formează deci o reprezentare independentă a grupului. Pe de altă parte C_3 amestecă x și y pentru a da x', y': x, y reunite formează o reprezentare. Aceste regularități echivalează cu a spune că cele trei matrice sînt factori-bloc, conținînd următoarele submatrice:

	E	C_3	σ_v
Γ_{xy}	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}\cos\frac{2\pi}{3}&-\sin\frac{2\pi}{3}\\ \sin\frac{2\pi}{3}&\cos\frac{2\pi}{3}\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$
Γ_z	1	1	1

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Se vede că Γ_z este reprezentarea ireductibilă A_1 : z se transformă ca A_1. Dacă analizăm caracterele lui Γ_{xy} le găsim a fi ale reprezentării $E(2\cos\frac{2\pi}{3} = -1)$: coordonatele x, y împreună se transformă conform reprezentării E. De subliniat că x și y sînt inseparabile deoarece reprezentarea a cărei bază o formează este ireductibilă. În ce privește R_z, ea se transformă ca A_2.

În a IV-a arie a tablei sînt trecute toate pătratele și produsele coordonatelor conform proprietăților lor de transformare.

GRUPURI CICLICE

Grupurile ciclice sînt abeliene și fiecare din cele h elemente se află într-o clasă separată. Ele au deci h reprezentări unidimensionale ireductibile. Să considerăm ca exemplu grupul C_5 care constă din 5 operații comutabile C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, $C_5^5 = E$. Să căutăm un set de reprezentări unidimensionale Γ_1, Γ_2, Γ_3, Γ_4, Γ_5, ortonormate în sensul :

$$\sum_{m=1}^{m=5} \Gamma^p(C_n^m)\,\Gamma^{q*}(C_n^m) = h\delta_{pq}.$$

Vom utiliza exponențiala :

$$e^{\frac{2\pi ip}{5}} = \cos\frac{2\pi}{5} + i\sin\frac{2\pi}{5}$$

ca $\Gamma^p(C_5)$. Punînd, pentru prescurtare $\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{5}}$, se poate scrie prima coloană a tablei următoarea :

	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$C_5^5 = E$
Γ_1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^5
Γ_2	ε^2	ε^4	ε^6	ε^8	ε^{10}
Γ_3	ε^3	ε^6	ε^9	ε^{12}	ε^{15}
Γ	ε^4	ε^8	ε^{12}	ε^{16}	ε^{20}
Γ_5	ε^5	ε^{10}	ε^{15}	ε^{20}	ε^{25}

Celelalte coloane urmează din multiplicările de grupuri. Se poate arăta că aceste reprezentări îndeplinesc condiția de ortonormalizare de sus. Înlocuind ε^5, ε^{10} ... care sînt egale cu unitatea, prin 1 și reducînd exponențialele al căror exponent este mai mare decît 5, tabla precedentă devine :

	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5	C_5^5
Γ_1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	1
Γ_2	ε^2	ε^4	ε	ε^3	1
Γ_3	ε^3	ε	ε^4	ε^2	1
Γ_4	ε^4	ε^3	ε^2	ε	1
Γ_5	1	1	1	1	1

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din expresia de mai sus a exponențialei $e^{\frac{2\pi i p}{5}}$ rezultă că două exponențiale ε^i ai căror exponenți au suma egală cu 5, sînt complex-conjugate. Înlocuind în tabla precedentă exponențialele ε^3 și ε^4 prin $\overset{*}{\varepsilon}{}^2$ și ε, se obține tabla următoare:

Noua notație		E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	Vechea notație
A		1	1	1	1	1	Γ_5
E_1		1	ε	ε^2	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$	$\overset{*}{\varepsilon}$	Γ_1
		1	$\overset{*}{\varepsilon}$	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$	ε^2	ε	Γ_4
E_2		1	ε^2	$\overset{*}{\varepsilon}$	ε	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$	Γ_2
		1	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$	ε	$\overset{*}{\varepsilon}$	ε^2	Γ_3

S-a ales acum aranjamentul în care prima coloană să corespundă identității $E = C_5^5$. Reprezentarea simetrică este sus, notată cu A. Celelalte reprezentări sînt asociate în perechi așa ca elementele unui rînd orizontal din fiecare pereche să fie complex-conjugate celor din celălalt rînd [1]).

În încheiere, reproducem tabla de caractere pentru grupul O_h, importantă pentru teoria legăturii coordinative [2]).

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$(x^2+y^2+z^2)$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	$(R_x\ R_y\ R_z)$
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	(xz, xz, zy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

TEORIA GRUPURILOR ÎN MECANICA CUANTICĂ

Proprietatea care interesează privește simetria hamiltonianului din ecuația lui Schrödinger în raport cu interschimbarea particulelor asemănătoare din sistem cărora acesta li se aplică. O operație de simetrie aduce sistemul într-o configurație echivalentă, fizic indiscernabilă de configurația inițială. Este evident atunci că energia sistemului rămîne neschimbată în urma efectuării operației de simetrie. Putem spune că orice operator de simetrie R este comutabil cu hamiltonianul H:

$$R\,H = H\,R.$$

[1]) Tablele de caractere pentru grupurile de simetrie importante în chimie se găsesc în lucrările: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, op. cit., 383–388 în Apendice VII. De preferat însă: F. A. Cotton, op. cit. p. 354–364, Apendice XII.

[2]) F.A. Cotton, op. cit., p. 362.

De asemenea, hamiltonianul este comutabil cu orice factor constant:

$$H\, c\Psi = c\, H\Psi = cE\Psi.$$

Se poate arăta că funcţiile proprii ale moleculei formează bazele pentru reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie căruia îi aparţine molecula. Pentru valori proprii nedegenerate, proprietatea poate fi demonstrată uşor. Efectuînd operaţia de simetrie R asupra ambilor membri ai ecuaţiei undelor privitoare la moleculă, rezultă:

$$H\, R\, \Psi_i = E_i R\, \Psi_i.$$

Deci $R\,\Psi_i$ este de asemenea o funcţie proprie. Deoarece funcţia Ψ este normalizată, trebuie ca şi $R\,\Psi$ să fie normalizată:

$$\int [R\,\Psi]^2\, d\tau = 1; \quad R\,\Psi_i = \pm 1 \Psi_i.$$

Aşadar, aplicînd oricare dintre operaţiile din grup asupra unei funcţii de undă Ψ_i dintr-un sistem nedegenerat, se generează o reprezentare a grupului cu fiecare matrice $\Gamma_i(R)$ egală cu ± 1. Reprezentările fiind unidimensionale, sînt evident ireductibile.

În cazul unei degenerări de ordinul k, se poate scrie:

$$H\, R\, \Psi_{il} = E_i R\, \Psi_{il},$$

unde:

$$R\Psi_{il} = \sum_{j=1}^{k} r_{jl}\, \Psi_{ij}.$$

Pentru o altă operaţie S, rezultă de asemenea:

$$S\Psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} s_{mj}\, \Psi_{im}.$$

Cum R şi S sînt membrii aceluiaşi grup de simetrie, produsul $SR = T$ trebuie să fie de asemenea un element al grupului şi efectul său asupra funcţiei Ψ_{il} va fi:

$$T\, \Psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} t_{ml}\, \Psi_{im}.$$

Formînd expresia pentru operaţiile combinate SR se obţine:

$$SR\, \Psi_{il} = S \sum_{j=1}^{k} r_{jl}\, \Psi_{ij} = \sum_{j=1}^{k} \sum_{m=1}^{k} s_{mj} r_{jl} \Psi_{lm}.$$

Din compararea ultimelor relaţii rezultă:

$$t_{ml} = \sum_{j=1}^{k} s_{mj}\, r_{jl}.$$

Acest rezultat reprezintă elementele matricei $\mathcal{T}$, produs $\mathcal{S}\,\mathcal{R}$ al celor două matrice $\mathcal{S}$, $\mathcal{R}$. Şi astfel matricele care descriu transformările unui set a k funcţii proprii care corespund unui sistem degenerat de gradul n, sînt o reprezentare ireductibilă a grupului, de ordinul k.

Pentru exemplificare să considerăm orbitalele $2p_x$, $2p_y$ ale atomului de azot din molecula de amoniac care aparţine grupului C_{3v}. Orbitalele sînt reprezentate prin funcţiile (Apendice X):

$$p_x = R \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$p_y = R \sin \vartheta \sin \varphi.$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcția radială R rămîne constantă, operațiile de simetrie privind numai unghiurile ϑ și φ. Să determinăm matricele care reprezintă transformările acestor funcții pentru fiecare operație de simetrie din grupul C_{3v}.

Fie ϑ_1 și φ_1 valorile unghiurilor pentru configurația inițială și ϑ_2, φ_2 valorile acestora după aplicarea unei operații de simetrie. De observat că nici o operație de simetrie din grup nu afectează unghiul ϑ. Deci:

$$\sin \vartheta_1 = \sin \vartheta_2.$$

La o rotație de $\frac{2\pi}{3}$ în jurul axei z, $\varphi_2 = \varphi_1 + \frac{2\pi}{3}$ și deci

$$\cos \varphi_2 = \cos\left(\varphi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) = \cos \varphi_1 \cos \frac{2\pi}{3} - \sin \varphi_1 \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}\cos\varphi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\sin \varphi_1,$$

$$\sin \varphi_2 = \sin\left(\varphi_1 + \frac{2\pi}{3}\right) = \sin \varphi_1 \cos \frac{2\pi}{3} + \cos \varphi_1 \sin \frac{2\pi}{3} = -\frac{1}{2}\sin \varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}\cos \varphi_1.$$

Reflexia prin planul xz ne dă:

$$\varphi_2 = -\varphi_1,$$

deci:

$$\cos \varphi_2 = \cos \varphi_1,$$

$$\sin \varphi_2 = \sin \varphi_1.$$

Cu aceste date putem forma matricele cerute:

E:

$$Ep_x = E(R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2 = R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1 = p_x,$$

$$Ep_y = E(R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2 = R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 = p_y.$$

C_3:

$$C_3 p_x = C_3(R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2 = -\frac{1}{2} R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 =$$

$$= -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y,$$

$$C_3 p_y = C_3(R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1 - \frac{1}{2} R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 =$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y.$$

σ_v:

$$\sigma_v p_x = \sigma_v (R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2 = -R \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1 = -p_x,$$

$$\sigma_v p_y = \sigma_v (R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1) = R \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2 = -R \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1 = -p_y.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Scriind aceste rezultate sub formă matriceală, rezultă:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \qquad \chi(E) = 2,$$

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = C_3 \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \qquad \chi(C_3) = -1,$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \sigma_v \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} \qquad \chi(\sigma_v) = 0.$$

Caracterele sînt cele ale identității E din reprezentarea C_{3v}. Orbitalele p_x, p_y, în pereche, dau o bază pentru reprezentarea identității E.

R fiind o operație în grupul de simetrie al unei molecule și $X_1, X_2 \ldots X_m$ și $Y_1, Y_2 \ldots$ $\ldots Y_n$ sînt două seturi de funcții (funcții proprii de undă ale moleculei), baze pentru reprezentarea grupului, dacă:

$$RX_i = \sum_{j=1}^{m} x_{ji} X_j, \quad RY_k = \sum_{l=1}^{n} y_{lk} Y_l,$$

atunci rezultă:

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^{m} \sum_{l=1}^{n} x_{ji} y_{lk} Y_l = \sum_{j} \sum_{l} z_{ji,lk} X_j Y_l.$$

Așadar, setul de funcții $X_i Y_k$, numit *produs direct* al funcțiilor X_i și Y_k formează de asemenea o bază pentru reprezentarea grupului; $z_{ji,lk}$ sînt elementele matricei $\mathscr{Z}$, de ordinul $(m\,n)\times(m\,n)$.

TEOREMĂ: *Caracterele reprezentării unui produs direct sînt egale cu produsele caracterelor reprezentărilor bazate pe un set individual de funcții.*

Vom ilustra teorema prin produsele directe ale cîtorva reprezentări ireductibile ale grupului C_{4v}[1]):

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	−1	−1
B_1	1	1	−1	1	−1
B_2	1	1	−1	−1	−1
E	2	−2	0	0	0
$A_1\ A_2$	1	1	1	−1	−1
$B_1\ E$	2	−2	0	0	0
$A_1\ E\ B_2$	2	−2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

[1]) Caracterele grupului: F. A. COTTON, op. cit., p. 357 (Apendice III).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, deşi nu invariabil, produsul direct a două sau mai multe reprezentări ireductibile va fi de asemenea o reprezentare ireductibilă. În exemplul de mai sus:

$$A_1A_2 = A_2, \quad B_1E = E, \quad A_1E\,B_2 = E, \quad E^2 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2.$$

Se poate arăta că reprezentarea unui produs direct Γ_{AB} conţine reprezentarea total simetrică numai dacă Γ_A ireductibil este egal cu Γ_B ireductibil. Aceste regularităţi se pot extinde la produse de trei funcţii cum ar fi în numărătorul expresiei energiei E.

$$E = \frac{\int \psi_i \,\mathrm{H}\, \psi_j \,\mathrm{d}\tau}{\int \psi_i \psi_j \,\mathrm{d}\tau}.$$

Integrala $\int \psi_i \,\mathrm{H}\, \psi_j \,\mathrm{d}\tau$ poate fi diferită de zero numai dacă ψ_i şi ψ_j aparţin aceleiaşi reprezentări ireductibile a grupului molecular de simetrie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INTRODUCTION TO PHYSICAL CHEMISTRY. I
1. ATOMS, MOLECULES, CHEMICAL BOND

ABSTRACT

"Introduction to Physical Chemistry" represents the extension and systematization of the lectures on physical chemistry given by the author at the Department of Chemical Engineering, Polytechnic Institute, Timişoara, and the Department of Chemistry, University of Bucharest, in the course of 25 years of teaching and scientific activity. The work is intended to appear in five volumes, providing basic concepts and data for solving the complex problems of modern physical chemistry in the field of both theoretical and applied research.

From the contents of the first volume: Atomism in Antiquity. Classical atomic and molecular theory(Dalton); Experimental and theoretical basis of the first modern atomic theories: Bohr-Sommerfeld atomic model; Early electronic theories of chemical bonds and their developments using Bohr's atomic model; Experimental basis and theoretical principles of quantum mechanics. Quantum-mechanical theory of atoms; Quantum-mechanical theory of chemical bond; Covalent bond; Coordinative bond; Metallic bond.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Redactor: ing. HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: MELUŞ TUREAC

Bun de tipar 18.09.1976. Tiraj 2950 ex. Hirtie scris I A tratată 80% gradalb de 70 g/m². Format 16/70×100. Coli de tipar 35. Planşe 2.
C.Z. pentru biblioteci mari: 541.1(021)=59.
C.Z. pentru biblioteci mici: 541.

c. 315 I. P. INFORMAŢIA
str. Brezoianu 23—25
Bucureşti

ERATĂ

Pagina:	Rîndul sau formula	În loc de:	Se va citi:
51	6 de jos	$+T\Delta S$	$-T\Delta S$
52	(II, 4—2)	F, G	ΔF, ΔG
67	14 de sus	reprezentînd	q reprezentînd
79	7 de jos	greu n_1^0	greu n_2^0
82	(V, 1—1)	$q=\frac{}{1-(1-f)^{\mu}}$	$q=\frac{f^{\mu}}{1-(1-f)^{\mu}}$
92	17 de jos	$2{,}510^{-7}$ ori	$2{,}510^{7}$ ori
145	17 de jos	a_s, a_d, a_d	a_s, a_p, a_d
148	1 de sus	fiind	j fiind
198	3 de jos	$\overline{4{,}80}^{-2}$	$4{,}80^{2}$
207	11 de sus	neasimetrică	nesimetrică
226	(XII, 6—8)	$-2{,}37\frac{\mu_0}{r^3}$	$-2{,}37\frac{\mu_0^2}{r^3}$
277	6 de jos	p_x	$\bar{p}_x$
307	3 de jos	$d_{z^2-x^2}$	$d_{z^2-x^2}$, $d_{y^2-z^2}$
326	(XVII, 3—2)	$\sqrt{\frac{(2l+1)\ (l-\|m\|)\,!}{2(l-\|m\|)\,!}}$	$\sqrt{\frac{(2l+1)\ (l-\|m\|)\,!}{2(l+\|m\|)\,!}}$
328	(XVII, 3—7)	$\sqrt{\frac{(2l_i+1)(l_i+\|m_i\|)\,!}{2(l_i+\|m_i\|)\,!}}$	$\sqrt{\frac{(2l_i+1)\ (l_i-\|m_i\|)\,!}{2(l_i+\|m_i\|)\,!}}$
364	2 de sus	$\int \overset{*}{\psi}{}_m^0\ x\psi_n^0\ d\tau$	$\int \overset{*}{\psi}{}_m^0\ x\psi_m^0\ d\tau$
403	8 de jos	$1s^2\ \ 2s^2\ s\ p^2$	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
404	13 de jos	(XII, 5—2)	(XXII, 5—2)
445	2 de jos	a:b	a:.b
435	3 de sus	$\sum_{i=1}^{6} v_{i(x,y,z)}\ \ \frac{e\ z_j}{r_{ij}}$	$\sum_{i=1}^{6} v_i(x,\ y,\ z)=\sum_{=1}^{6}\frac{e\ z_j}{r_{ij}}$
513	6 de sus	$\frac{(n\,!)^2}{(2n)\,!}\ \ \frac{2^{2n}+}{2n+1}$	$\frac{(n\,!)^2}{(2n)\,!}\ \ \frac{2^{2n+1}}{2n+1}$
518	4 de jos	1,2	1,2...
526	1 de jos	(20)	(18)
549	17 de sus	ordinul	ordinul l
555	3 de sus	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$ şi ε	$\overset{*}{\varepsilon}{}^2$ şi ε

I. G. Murgulescu, Introducere în chimia fizică, vol. I, partea I

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

SOAS LIBRARY
SCHOOL OF ORIENTAL AND AFRICAN STUDIES
UNIVERSITY OF LONDON

Lei 36